STEFAN A. WIECZOREK

BADANIE RÓWNOWAGI CIECZ-PARA METODĄ STATYCZNĄ

Układów : n-Heksanol-1 + n-Heksan
n-Dodekanol-1 + n-Heksan

Praca doktorska wykonana
w Instytucie Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

Promotor : Prof. dr hab. Jan Stecki

Warszawa 1 9 7 6

Promotorowi pracy
Panu Prof. dr hab. J. Steckiemu
składam serdeczne podziękowanie
za wskazanie tematu pracy, cenne
rady i opiekę w trakcie jej wykonywania.

SPIS TREŚCI

Str.

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI

A - stała w równaniach korelacyjnych.

A - oznaczenie składnika asocjującego A /alkoholu/.

A_1 - monomer składnika socjującego A /alkoholu/.

A_i - i-mer składnika asocjującego A.

AA - MK - model roztworu atermalnie zasocjowanego typu Mecke-Kemptera.

AA - MK+VL - "model" roztworu atermalnie zasocjowanego typu Mecke-Kemptera + wzory Van Laara.

a_i - aktywność składnika "i".

B - stała w równaniach korelacyjnych.

B - drugi współczynnik wirialny.

B_{ii} - drugi współczynnik wirialny składnika "i".

B_{ij} - mieszany drugi współczynnik wirialny.

B_A - stopień monomeryzacji składnika asocjującego.

b, b^1 - parametr fizycznego oddziaływania.

C - stała w równaniach korelacyjnych.

C_p - ciepło właściwe układu pod stałym ciśnieniem.

C_v - ciepło właściwe układu w stałej objętości.

c_p^m - molowe ciepło właściwe mieszania pod stałym ciśnieniem.

c_p^E - nadmiarowe molowe ciepło właściwe mieszania pod stałym ciśnieniem.

c_i - stężenie molowe składnika "i".

D - parametr w równaniach korelacyjnych.

d - gęstość.

F - energia swobodna.

f^m - energia swobodna mieszania mola roztworu.

f^E - nadmiarowa energia swobodna mola roztworu.

G - entalpia swobodna Gibbsa.

G^m - entalpia swobodna mieszania.

G_i - cząstkowa molowa swobodna entalpia.

ΔG^o - standardowa entalpia swobodna reakcji asocjacji.

g_1 - entalpia swobodna mola roztworu.

g^m - entalpia swobodna mieszania mola roztworu.

g^E - nadmiarowa entalpia swobodna mola roztworu.

g^o - normalne przyspieszenie ziemskie.

g_l - lokalne przyspieszenie ziemskie.

H - entalpia.

ΔH^o - standardowa entalpia wiązania wodorowego.

h^m - entalpia mieszania mola roztworu.

h^E - nadmiarowa entalpia mieszania mola roztworu.

h^o - wysokość słupa rtęci zredukowana do warunków normalnych.

h_t - wysokość słupa rtęci w temperaturze t i przy lokalnym przyspieszeniu ziemskim.

i - indeks określający jeden ze składników układu.

i - indeks określający stopień multimeryzacji.

J - stopień asocjacji.

J_A - średni stopień asocjacji.

K - stała asocjacji.

K^o - termodynamiczna stała socjacji.

K^c - stała asocjacji wyrażona w stężeniach molowych.

K^x - stała asocjacji wyrażona w ułamkach molowych.

K^Q - stała asocjacji wyrażona w ułamkach q.

$K^{\varphi} = K^{\phi}$ - stała asocjacji wyrażona w ułamkach objętościowych.

K - stała asocjacji w modelu AA-MK wyrażona w ułamkach objętościowych - niezależna od "i".

M_{cz} - masa cząsteczkowa.

m - liczba parametrów w równaniu korelacyjnym.

N - liczba punktów pomiarowych.

n_i - liczba moli składnika "i" /nominalna/.

n_{A_i} - rzeczywista liczba moli A_i.

n^g - liczba moli w fazie parowej.

p - ciśnienie /całkowite/.

p_i - cząstkowa prężność pary składnika "i".

p_i^o - prężność pary nasyconej czystego składnika "i".

$p_c = pc$ - ciśnienie krytyczne.

p_{exp} - ciśnienie doświadczalne.

Δp - różnica pomiędzy ciśnieniem obliczonym a doświadczalnym.

R - uniwersalna stała gazowa.

R_{21} - stosunek objętości molowych n-heksanu /rozpuszczalnika/ do n-alkoholu.

R_{AS}	-	stosunek R_A do R_S.
RMS	-	średni błąd kwadratowy ciśnienia /rów. 10.4.1-4/.
RMS 1	-	standardowe odchylenie ciśnienia /rów. 10.4.1-10/.
R_i	-	liczba miejsc /segmentów/ zajmowanych w siatce przez składnik "i".
S	-	entropia.
S	-	oznaczenie składnika roztworu - rozpuszczalnika.
ΔS^o	-	standardowa entropia wiązania wodorowego.
s^m	-	molowa entropia mieszania.
s^E	-	nadmiarowa entropia mieszania mola roztworu.
T	-	temperatura bezwzględna w stopniach Kelvina.
T_c	-	temperatura krytyczna.
T_r	-	temperatura zredukowana.
t	-	temperatura w stopniach Celsjusza.
U	-	energia wewnętrzna.
U_{ij}	-	energia oddziaływania pomiędzy punktami kontaktowymi w modelu siatkowym Barkera.
u^m	-	molowa energia wewnętrzna mieszania.
u^E	-	nadmiarowa energia mieszania mola roztworu.
V	-	objętość.
V^g	-	objętość fazy gazowej /pary/.
ΔV^o	-	zmiana standardowej objętości reakcji asocjacji.
v_i	-	objętość molowa składnika "i".
v^m	-	molowa objętość mieszania.

v^E - nadmiarowa molowa objętość mieszania.

v_i^{oc} - objętość molowa czystego składnika "i" w fazie ciekłej.

v_i^{og} - objętość molowa czystego składnika "i" w fazie gazowej.

w - współczynnik acentryczny.

x_i - ułamek molowy.

x_{A_1} - rzeczywisty ułamek molowy monomeru A.

$x^o_{A_1}$ - ułamek molowy monomeru w czystym zasocjowanym składniku A.

y_i - ułamek molowy składnika "i" w parze.

z - liczba koordynacyjna siatki.

zq_i - liczba kontaktów /segmentów/ z najbliższymi sąsiadami.

α - liczba składników w układzie.

α_p - współczynnik rozszerzalności pod stałym ciśnieniem.

β - liczba faz układu.

β_T - współczynnik ściśliwości T = const.

γ_i - współczynnik aktywności składnika "i".

γ_V - termiczny współczynnik ciśnienia V = const.

μ_i - potencjał chemiczny składnika "i" w roztworze.

μ_i^o - potencjał chemiczny czystego składnika "i".

μ_i^θ - standardowy potencjał chemiczny składnika "i".

μ_i^c - potencjał chemiczny składnika i w cieczy.

μ_i^g - potencjał chemiczny składnika i w gazie.

μ_i^E - nadmiarowy potencjał chemiczny składnika "i".

ϕ_i - poprawka na niedoskonałość fazy parowej.

φ_i - ułamek objętościowy składnika "i".

1. CEL PRACY

Celem pracy było zaprojektowanie i zbudowanie aparatury do badania równowagi ciecz-para metodą statyczną w zakresie ciśnień 0-1 atm. i temperatur 20 - 100°C; wykonanie pomiarów prężności pary roztworów : n - heksanol - 1 + n - heksan i n - dodekanol - 1 + n - heksan w przedziale temperatur 25 - 70°C; zinterpretowanie otrzymanych wyników zależnościami modelu roztworów atermalnie zasocjowanych.

2. WPROWADZENIE

W Zakładzie Fizykochemii Roztworów Nieelektrolitów Instytutu Chemii Fizycznej PAN od szeregu lat prowadzone są badania równowagi ciecz-para, będące kontynuacją prac prof. W. Świętosławskiego i prof. W. Malesińskiego. W chwili rozpoczęcia tej pracy na terenie zakładu znajdowały się dwie aparatury do pomiaru prężności par roztworów dwuskładnikowych oparte na metodzie statycznej. Pierwsza [97] obejmująca zakres pomiarowy p, V, T, x od temperatur pokojowych do około 200°C, oraz ciśnienia od 2 do 80 atm. Aparat drugi [78] umożliwiał wykonanie pomiarów w zakresie temperatur-50 - do 40°C oraz ciśnienia do około 100 mm Hg.

Jednym z celów niniejszej pracy było zaprojektowanie i zbudowanie aparatury do pomiaru prężności par roztworów w zakresie ciśnień 0 - 1 atm. i temperatur 20 - 100°C.

Celem pracy było także zmierzenie prężności par dla dwu układów dwuskładnikowych złożonych z substancji o dużej różnicy prężności par czystych składników. Do badań wybrano układy n-heksanol - 1 + n-heksan i n-dodekanol - 1 + n-heksan. Wybór układów zawierających n-alkohole + n-alkany związany był z innymi pracami eksperymentalnymi i teoretycznymi prowadzonymi w Zakładzie III nad tą grupą związków. Wybór układu n-heksanol - 1 + n-heksan podyktowany był z jednej strony brakiem pomiarów równowagowych - prężności par poza jedną pracą [161], wykonaną w warunkach izobarycznych przy ciśnieniu 760 mm Hg, a z drugiej strony stosunkowo dużą ilością danych eksperymentalnych z innych technik pomiarowych, jak ciepło mieszania, spektroskopia w podczerwieni, pomiary stałej dielektrycznej, polaryzowalności, które pozwalają razem wzięte na przedstawienie pełniejszego obrazu asocjacji w tym układzie.

Pozwalają również na konfrontacje otrzymanych wyników z pomiarów termodynamicznych z danymi z innych technik pomiarowych.

Układ drugi n-dodekanol - 1 + n-heksan wybrano celem przebadania wpływu długości łańcucha alkoholu w układach z rozpuszczalnikiem obojętnym na zjawisko asocjacji i na podstawowe funkcje termodynamiczne g, h i s.

Pomiary wykonano w warunkach izotermicznych w przedziale temperatur 25 - 70°C co 5°C i poddano je interpretacji opartej na modelach asocjacji w roztworach.

3. TERMODYNAMIKA ROZTWORÓW

Rozdział ten opracowano na podstawie monograficznych prac[62, 115, 153, 173] z termodynamiki fenomenologicznej. Podano zasadnicze pojęcia i zależności termodynamiki roztworów.

3. 1. ZALEŻNOŚCI OGÓLNE

Wielkości opisujące roztwór - pojedyńczą fazę zawierającą dwa lub więcej składników - dzielimy na ekstensywne i intensywne. Do ekstensywnych wielkości roztworu zaliczamy termodynamiczne funkcje stanu : entalpię swobodną Gibbsa G, energię swobodną Helmholtza F, energię wewnętrzną U, entalpię H i entropię S. Dalsze wielkości ekstensywne to objętość V, ciepła właściwe całej masy roztworu C_v i C_p. Do wielkości ekstensywnych opisujących roz-

twór należą także funkcje mieszania X^m jak i nadmiarowe funkcje termodynamiczne X^E poprzednio wymienionych wielkości. Wartości liczbowe każdej z tych wielkości są proporcjonalne do masy roztworu.

Do zbioru wielkości intensywnych charakteryzujących roztwór obok parametrów : temperatury T, ciśnienia p i ułamka molowego x, należy grupa wielkości molowych otrzymanych z wszystkich poprzednio wymienionych wielkości ekstensywnych przeliczonych na 1 mol roztworu. Wielkościami intensywnymi są przede wszystkim temperatura i ciśnienie, a także współczynniki : rozszerzalności cieplnej w stałym ciśnieniu $\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$,

ściśliwości w stałej temperaturze $\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$,

i współczynnik termiczny ciśnienia $\gamma_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.

Widzimy więc, że termodynamiczny opis roztworu może obejmować dość dużą liczbę wielkości ekstensywnych i intensywnych. Termodynamika klasyczna daje szereg zależności wiążących powyższe wielkości.

Podstawowymi równaniami termodynamicznymi dla układu otwartego są :

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \qquad /3.1 - 1/$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Definiują potencjał chemiczny składnika i. Potencjał chemiczny μ_i jest cząstkową molową entalpią swobodną :

$$\mu_i = G_i \qquad /3.\ 1 - 2/$$

a zatem :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \qquad /3.1.- 3/$$

Termodynamiczne własności układu są jednoznacznie określone jeżeli znamy potencjał chemiczny μ_i składnika i jako funkcję zmiennych niezależnych T, p, n_1, n_2 ..... n_i . Potencjał chemiczny jest wielkością intensywną.

3. 2. ROZTWORY DOSKONAŁE

W roztworze doskonałym potencjał chemiczny wszystkich składników określony jest równaniem :

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^{\ominus}(T, p) + RT\ln x_i \qquad /3.2 - 1/$$

gdzie :

$\mu_i^{\ominus}$ jest funkcją tylko temperatury i ciśnienia.

Rozróżniamy roztwór doskonały rozcieńczony i roztwór doskonały w całym zakresie stężeń. W roztworze doskonałym w całym zakresie stężeń mamy :

$$\mu_i^{\ominus}(T, p, x_i = 1) = \mu_i^o(T, p) \qquad /3.2 - 2/$$

gdzie :

$\mu_i^o(T, p)$ jest potencjałem chemicznym czystego składnika w tej samej temperaturze i przy tym samym ciśnieniu co rozpatrywany roztwór. Równanie /3.2 - 1/ przyjmuje postać :

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^o(T, p) + RT\ln x_i \qquad /3.2 - 3/$$

Dla roztworu doskonałego rozcieńczonego dla składników rozpuszczonych zależność /3.2 - 2/ nie jest spełniona, natomiast dla składnika znajdującego się w nadmiarze /rozpuszczalnika/ spełnione są zależności /3.2.- 2/ i /3.2 - 3/ - tym dokładniej im stężenia substancji rozpuszczonych są mniejsze.

Do opisu roztworów stosowane są funkcje mieszania przedstawiające przyrosty wielkości ekstensywnych powstałe w wyniku zmieszania dwu składników, zdefiniowane jako różnica pomiędzy wartością danej funkcji dla roztworu a sumą wartości tych funkcji dla czystych składników przed zmieszaniem. Składniki wyjściowe i powstały roztwór znajdują się w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem. Na przykład dla entalpii swobodnej :

$$G^m = G - n_1G_1^o - n_2G_2^o \qquad /3.2 - 4/$$

czyli w przeliczeniu na 1 mol roztworu

$$g^m = g - x_1G_1^o - x_2G_2^o \qquad /3.2 - 5/$$

gdzie :

$$g = \frac{G}{n_1 + n_2} \qquad /3.2 - 6/$$

Dla roztworu doskonałego :

$$g^m = f^m = - Ts^m = \sum_i x_i \ln x_i \qquad /3.2 - 7/$$

$$h^m = u^m = v^m = cp^m = 0 \qquad /3.2 - 8/$$

Z równania /3.2 - 7/ widzimy, że entropia mieszania roztworu doskonałego jest zawsze dodatnia, co powoduje, że proces powstawania takiego roztworu z czystych składników jest samorzutny i nieodwracalny. Z równania /3.2 - 8/ zauważamy natomiast, że wielkości występujące w nim h, u, v, cp dla roztworów doskonałych są wielkościami addytywnymi.

3.3. ROZTWORY NIEDOSKONAŁE

Roztwory występujące w przyrodzie najczęściej nie są doskonałe. Potencjał chemiczny składnika i przedstawia równanie w postaci :

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^o(T, p) + RT\ln a_i \qquad /3.3 - 1/$$

lub

$$\mu_i (T, p, x) = \mu_i^o (T, p) + RT\ln x_i + RT\ln \gamma_i \qquad /3.3 - 2/$$

gdzie: a_i - jest aktywnością składnika,

a $\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i}$ współczynnikiem aktywności.

Są to funkcje temperatury, ciśnienia i składu roztworu. Układem odniesienia jest tu czysty składnik, to znaczy :

$$\gamma_i \longrightarrow 1 \text{ gdy } x_i \longrightarrow 1 \qquad /3.3 - 3/$$

Podobnie jak dla roztworów doskonałych z równania /3.3 - 2/ można wyprowadzić [62, 115] szereg zależności charakteryzujących roztwór niedoskonały. W termodynamicznym opisie roztworu niedoskonałego stosowane są również funkcje mieszania, jednak najbardziej dogodną formą opisu są nadmiarowe funkcje termodynamiczne.

3.3. 1. NADMIAROWE FUNKCJE TERMODYNAMICZNE

Scatchard wprowadził do opisu termodynamicznych własności roztworów niedoskonałych funkcje nadmiarowe wyrażające odchylenia roztworu niedoskonałego od roztworu doskonałego, równe różnicy pomiędzy termodynamiczną funkcją danego roztworu rzeczywistego, a tą samą funkcją roztworu w tych samych warunkach T, p, x jako mieszaniny doskonałej :

$$X^E = X - X^{id} \qquad /3.3.1 - 1/$$

Stosując zależność /3. 3. 1 - 1/ do entalpii swobodnej Gibbsa otrzymamy :

$$g^E = \sum_i x_i \mu_i^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \qquad /3.3.1 - 2/$$

i

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \qquad /3.3.1 - 3/$$

Różniczkując równanie /3. 3. 1 - 2/ względem temperatury, przy stałym ciśnieniu i składzie otrzymamy zależności na nadmiarowe funkcje termodynamiczne dla jednego mola roztworu :

$$s^E = -\left(\frac{\partial g^E}{\partial T}\right)_{p,x} = -R\sum_i x_i \ln \gamma_i - RT\sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,x}$$

$$/3.3.1 - 4/$$

$$h^E = -T^2\left(\frac{\partial (g^E/T)}{\partial T}\right)_{p,x} = -RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,x}$$

$$c_p^E = -T\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial T^2}\right)_{p,x} = -2RT\sum_i x_i\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,x}$$

$$- RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial T^2}\right)_{p,x}$$

a różniczkując względem ciśnienia przy t i x = const.

$$v^E = \left(\frac{\partial g^E}{\partial p} \right)_{T,x} = RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T,x} \qquad /3.3.1 - 5/$$

Z równań /3.3.1 - 4/ i /3.3.1 - 5/ widzimy, że oznaczając doświadczalnie współczynnik aktywności /np. z równowagi ciecz-para/ składników roztworu w funkcji temperatury i ciśnienia, możemy wyliczyć wszystkie funkcje nadmiarowe opisujące roztwór w danej temperaturze i pod danym ciśnieniem.

Z bezpośrednich zależności pomiędzy nadmiarowymi funkcjami wynika :

$$g^E - f^E = h^E - u^E = pv^E \qquad /3.3.1 - 6/$$

dla warunków stałego ciśnienia i temperatury. Ponieważ dla roztworów ciekłych przy niskich ciśnieniach wartość iloczynu pv^E jest mała w stosunku do g^E i h^E. możemy z dobrym przybliżeniem przyjmować :

$$g^E = f^E \quad i \quad h^E = u^E \qquad /3.3.1 - 7/$$

Wyróżniamy również funkcje nadmiarowe w stałej objętości np. :

$$u^E_{T,v} = u(T,v) - x_1 u_1(T,v) - x_2 u_2(T,v) \qquad /3.3.1 - 8/$$

które są stosowane w niektórych rozważaniach termodynamiki statycznej. Doświadczalnie dostępne bezpośrednio, są funkcje nadmiarowe

pod stałym ciśnieniem. Istnieją zależności[115, 173] wiążące funkcje nadmiarowe pod stałym ciśnieniem z funkcjami nadmiarowymi w stałej objętości.

Malesiński[116] w oparciu o nadmiarowe funkcje termodynamiczne roztworów wprowadził termodynamiczną klasyfikację roztworów nieelektrolitów. Podstawą tej klasyfikacji jest charakter funkcji $g^E(T, p, x)$. Rozpatrując wpływ h^E i s^E na znak nadmiarowej entalpii swobodnej g^E w zależności $g^E = h^E - Ts^E$ można wyróżnić sześć typów roztworów. Są to roztwory "sumaryczne", dla których h^E i s^E mają znaki przeciwne, roztwory entropowe, w których h^E i s^E mają taki sam znak ale przeciwny do znaku g^E ; oraz roztwory entalpowe, gdzie g^E, h^E i s^E mają taki sam znak. Roztwory sumaryczne, entropowe i entalpowe w zależności od znaku g^E mają odchylenia dodatnie lub ujemne. Przypadki graniczne pomiędzy tymi klasami roztworów to :

1. $g^E = h^E = s^E = 0$ roztwór doskonały
2. $g^E = 0,\ h^E = Ts^E$ roztwór pseudodoskonały
3. $s^E = 0,\ g^E = h^E$ roztwór regularny Hildebranda
4. $h^E = 0,\ g^E = - Ts^E$ roztwór atermalny

Roztwory alkoholi w rozpuszczalnikach niepolarnych należą do grupy roztworów "sumarycznych".

Tak więc funkcje nadmiarowe mają fundamentalne znaczenie w opisie termodynamicznym roztworów niedoskonałych, a bezpośrednie powiązanie nadmiarowego potencjału chemicznego ze współczynnikiem aktywności /3.3.1 - 3/ pozwala na pełną charakterystykę roztworu z danych równowagowych ciecz-para.

3.3.2. WARUNKI RÓWNOWAGI CIECZ - PARA

Na to aby układ złożony z β faz i α składników znajdował się w równowadze termodynamicznej, potencjały chemiczne składników niezależnych muszą być sobie równe :

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 = \ldots\ldots \mu_i^\beta \qquad /3.3.2 - 1/$$

$/i = 1, 2, \ldots\ldots\ldots\ldots \alpha /$

Rozpatrując układ złożony z dwóch faz ciekłej i parowej zgodnie z równaniem /3.3.2 - 1/ napiszemy :

$$\mu_i^c\,(T,\ p,\ x) = \mu_i^g\,(T,\ p.\ y) \qquad /3.3.2 - 2/$$

Potencjał chemiczny i - tego składnika w roztworze, w fazie ciekłej określony jest równaniem /3.3. - 2/ a w fazie parowej :

$$\mu_i^g\,(T, p, y) = \mu_i^g\,(T) + RT\ln py_i + \int_0^p \left(v_i^g - \frac{RT}{p} \right) dp \qquad /3.3.2 - 3/$$

można wyprowadzić[62, 116, 173] wyrażenie na nadmiarowy potencjał składnika w roztworze :

$$\mu_i^E = RT\ln\gamma_i = RT\ln \frac{py_i}{p_i x_i} + \int_0^p \left(v_i^g - \frac{RT}{p} \right) dp -$$

$$- \int_0^{p_i^o} \left(v_i^{og} - \frac{RT}{p} \right) dp - \int_{p_i^o}^{p} v_i^{oc} \cdot dp \qquad /3.3.2 - 4/$$

Znając wielkości v_i^{oc} , v_i^{og} i v^g w funkcji ciśnienia i stąd poprawki na pracę sprężania cieczy czystej i mieszaniny gazu możemy obliczyć współczynniki aktywności γ_i dla danych wartości zmiennych intensywnych T, p, x. Dla niskich ciśnień przyjmujemy że v_i^{oc} jest niezależne od ciśnienia, a wartości v_i^g i v_i^{og} wyznaczamy z wirialnego równania stanu :

$$p = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + ..\right) \qquad /3.3.2 - 5/$$

gdzie B i C drugi i trzeci współczynnik wirialny. Dla dwuskładnikowego roztworu otrzymamy wyrażenia na współczynniki aktywności :

$$\ln\gamma_1 = \ln\frac{py_1}{p_1^o x_1} + \frac{(B_{11} - v_1^{oc})(p - p_1^o) + d_{12}py_2^2}{RT}$$

$$/3.3.2 - 6/$$

$$\ln\gamma_2 = \ln\frac{py_2}{p_2^o x_2} + \frac{(B_{22} - v_2^{oc})(p - p_2^o) + d_{12}py_1^2}{RT}$$

gdzie :

$$d_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \qquad /3.3.2 - 7/$$

Współczynnik aktywności składnika roztworu ciekłego pod niskim ciśnieniem jest funkcja składu cieczy, temperatury i ciśnie-

nia całkowitego. Wpływ temperatury zawarty jest w prężnościach par czystych składników p_1^o i p_2^o, oraz dodatkowo we współczynnikach wirialnych B_{11}, B_{22} i B_{12}. Dane eksperymentalne wartości współczynników wirialnych nie zawsze są dostępne, a oszacowanie B_{11}, B_{22} i B_{12} używając różnych korelacji obarczone jest błędem, który przenoszony jest do dalszego etapu obliczeń. Wykonując pomiar czterech wielkości intensywnych temperatury, ciśnienia, składu cieczy i składu pary możemy podać opis termodynamiczny układu, jego odchylenia od roztworów doskonałych.

Jeżeli para będąca w równowadze jest gazem doskonałym to otrzymamy dobrze znane zależności :

$$\gamma_i = \frac{py_i}{p_i^o x_i}$$

/3.3.2 - 8/

$$p_i = py_i = \gamma_i x_i p_i^o$$

Występujący w drugim równaniu /3.3.2 - 8/ współczynnik aktywności γ_i wyraża odchylenie od prawa Raoulta. W zależności od składników tworzących roztwór możemy mieć przypadki $\gamma_i = 1$ - roztwór doskonały, $\gamma_i > 0$ - roztwór o dodatnich odchyleniach, lub $\gamma_i < 0$ - roztwór o ujemnych odchyleniach od prawa Raoulta.

Równania /3.3. 2 - 6/ możemy zapisać w postaci :

$$p_1 = py_1 = p_1^o x_1 \cdot \gamma_1 \cdot \phi_1$$

/3.3.2 - 9/

$$p_2 = py_2 = p_2^o x_2 \cdot \gamma_2 \cdot \phi_2$$

gdzie ϕ_1 i ϕ_2 przedstawiają poprawkę na niedoskonałość fazy parowej i są równe :

$$\phi_1 = \exp - \left[\frac{(B_{11} - v_1^{oc})(p - p_1^o) + d_{12} p y_2^2}{RT} \right]$$

$$\phi_2 = \exp - \left[\frac{(B_{22} - v_2^{oc})(p - p_2^o) + d_{12} p y_1^2}{RT} \right] \qquad /3.3.2 - 10/$$

Całkowita prężność pary nad roztworem równa jest oczywiście sumie prężności cząstkowych :

$$p = p_1 + p_2 = p_1^o x_1 \cdot \gamma_1 \cdot \phi_1 + p_2^o x_2 \cdot \gamma_2 \cdot \phi_2 \qquad /3.3.2 - 11/$$

Równania /3.3.2 - 6/, /3.3.2 - 10/ i /3.3.2 - 11/ są podstawowymi zależnościami opisującymi równowagę roztworu rzeczywistego z parą niedoskonałą pod niskimi ciśnieniami. Równania /3.3.2 - 6/ dają możność bezpośredniego oznaczania współczynników aktywności roztworu z pomiarów parametrów równowagowych T, p, x, y.

3. 4. RÓWNANIE GIBBSA - DUHEMA

Stan pojedyńczej fazy złożonej z α składników charakteryzuje $\alpha + 2$ zmiennych intensywnych T, p, μ_1, μ_2 ... μ_α z czego $\alpha + 1$ jest niezależnych. Zależność wiążąca zmienne intensywne T, p, μ jest jednym z zasadniczych równań termodynamiki współczynników aktywności i nosi nazwę równania Gibbsa-Duhema. Równanie to jest konsekwencją ekstensywności potencjału termo-

dynamicznego /entalpii swobodnej Gibbsa/ i w zasadzie każdej ekstensywnej wielkości termodynamicznej odpowiada pewne równanie typu Gibbsa-Duhema dla danej fazy.

Dla entalpii swobodnej równanie Gibbsa-Duhema ma postać :

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i \cdot d\mu_i = 0 \qquad /3.4.-1/$$

a dla jednego mola roztworu możemy napisać :

$$s^E dT - v^E dp + \sum_i x_i \cdot d\mu_i^E = 0 \qquad /3.4-2/$$

gdzie μ_i^E wyrażone jest równaniem /3.3.1 - 2/. $\mu_i^E = RT\ln\gamma_i$

Dla warunków T = const, p = const. otrzymamy :

$$\sum_i x_i d\ln\gamma_i = 0 \qquad 3.4-3/$$

Ponieważ zgodnie z regułą faz w warunkach stałej temperatury i stałego ciśnienia w dwufazowym układzie dwuskładnikowym nie może ulec zmianie skład żadnej z faz. Równanie /3.4 - 3/ może być stosowane dla warunków izotermicznych i izobarycznych.

W przypadku stałej temperatury i znanego ciśnienia i składu równanie /3.4 - 2/ przyjmuje postać równania różniczkowego wiążącego współczynniki aktywności układu wieloskładnikowego z nadmiarową objętością mieszaniny :

$$\sum_i x_i d\ln\gamma_i = \frac{v^E dp}{RT} \qquad /3.4.-4/$$

Dla warunków izobarycznych i przy znanej temperaturze i składzie mamy równanie wiążące współczynniki aktywności wieloskładnikowego układu z nadmiarową entalpią mieszania roztworu :

$$\sum_i x_i d\ln \gamma_i = - \frac{h^E dT}{RT^2} \qquad /3.4 - 5/$$

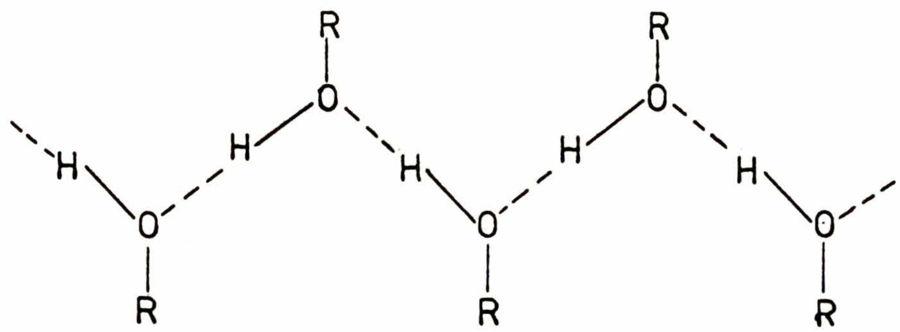
4. ROZTWORY ZASOCJOWANE

Pojęcie asocjacji nie doczekało się jednoznacznego sprecyzowania i obejmuje sobą przypadki począwszy od reakcji chemicznej, poprzez tworzenie się mostków wodorowych aż do specyficznych efektów orientacyjnych, nieznacznie zmieniających strukturę wewnętrzną cząsteczki. Powstawanie, w wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych nietrwałych zespołów o indywidualnych własnościach fizykochemicznych, niebędących sumą odpowiednich własności tworzących je cząsteczek tego samego rodzaju nazwano asocjacją, a powstałe zespoły asocjatami. To samo zjawisko występujące pomiędzy różnymi cząsteczkami nazwano kompleksowaniem a powstające agregaty kompleksami.

Występowanie wiązań wodorowych w czystych cieczach jak i w roztworach, wywiera bardzo duży wpływ na ich własności termodynamiczne, powodując silne odstępstwa od praw roztworów doskonałych. Tradycyjna teoria[38, 155, 156] stosuje do opisu asocjacji termodynamikę reakcji chemicznej, traktując powstające asocjaty i kompleksy jako rozróżnialne nowe rodzaje cząsteczek. W § 4.6. omówimy siatkową teorię Barkera[5-7, 10] roztworów polarnych, jako jedyną, która traktuje asocjację jako silne oddziaływania.

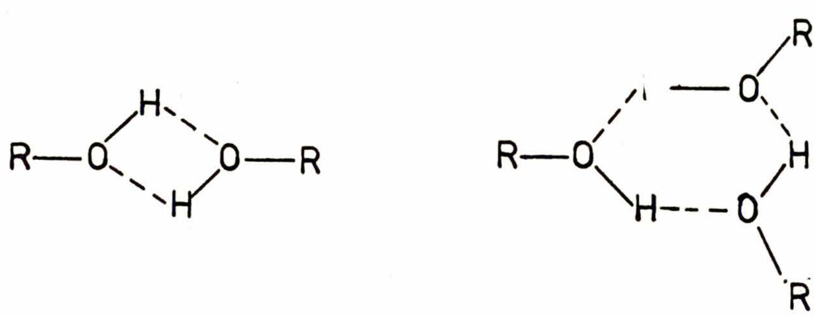
4. 1. CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Rozróżniamy asocjację liniową, prawdopodobnie dominującą w roztworach alkoholi alifatycznych pierwszego rzędu, wynikiem której są multimery liniowe czyli łańcuchowe - rys. /4.1 - 1/



Rys. 4.1 - 1 Asocjaty liniowe - łańcuchowe w alkoholach alifatycznych.

Obok asocjatów liniowych mogą występować struktury cykliczne jak trimer lub dimer cykliczny pokazane na rys. /4.1 - 2/



Rys. 4.1 - 2 Dimer i trimer cykliczny.

W przypadku gdy cząsteczka posiada więcej grup funkcyjnych, mogą powstawać agregaty przestrzenne. Mamy wówczas asocjację kooperatywną - powstanie mostka wodorowego w jednym punkcie uwarunkowuje położenie dalszych sąsiadów. Woda jest klasycznym przykładem tego rodzaju asocjacji.

Wiązania wodorowe występujące w powyższych strukturach, jak wiemy pod względem energetycznym są formą pośrednią pomiędzy fizycznymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi a wiązaniami chemicznymi. Przypomnijmy, że energia typowych wiązań chemicznych waha się w granicach 100 - 400 kJ/mol, a energia pojedyńczych oddziaływań fizycznych jest nie większa niż 8-12 kJ/mol. Energia wiązania wodorowego w zależności od grup funkcyjnych zawarta jest w przedziale 12 - 30 kJ/mol, i jest wystarczająca do powstania w temperaturach pokojowych i niższych dość trwałych asocjatów.

W niniejszej pracy badano roztwory n-alkoholi z n-alkanami i zajmiemy się więc niemal wyłącznie opisem samoasocjacji w rozpuszczalnikach obojętnych. W interesującym nas roztworze znajduje się tylko jeden składnik zasocjowany, alkohol, który asocjuje łańcuchowo tworząc multimery A_i, $i = 1, 2, 3 \ldots\ldots 1$ oraz niezasocjowany składnik S. Dopuszczamy również możliwość występowania asocjatów cyklicznych A_i^c. Rozpatrzymy więc przypadek tak zwanej asocjacji ciągłej przedstawionej równaniami /4.1 - 1/, a wprowadzonym do rozważań pierwszy raz przez Lassettre[105] :

$$2A_1 \rightleftharpoons A_2$$

$$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 \quad \text{lub} \quad A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3^c \qquad /4.1-1/$$

....

$$A_1 + A_i \rightleftharpoons A_{i+1}$$

Zakładając więc istnienie trwałych dimerów, trimerów ... itd., stosuje się do powyższych równowag podstawowe zależności termodynamiki reakcji chemicznej.

4. 2. TERMODYNAMIKA REAKCJI CHEMICZNEJ W ZASTOSOWANIU DO ASOCJACJI

Dla stanu równowagi przedstawionego równaniem /4.1 - 1/ możemy napisać :

$$2\mu_{A1} = \mu_{A2}$$

$$\mu_{A1} + \mu_{A2} = \mu_{A3} \text{ lub } \mu_{A1} + \mu_{A2} = \mu_{A3}^{c}$$

$$\mu_{A1} + \mu_{A_i} = \mu_{A_{i+1}} \qquad /4.2 - 1/$$

Jeżeli potencjał chemiczny składników A_1, A_2 ... A_{i+1} występujących w roztworze opisany jest równaniem /3.3 - 2/, to mamy :

$$\mu_{A_1} = \mu_{A_1}^{\ominus} + RT\ln x_{A_1} + RT\ln \gamma_{A_1}$$

$$\mu_{A_i} = \mu_{A_i}^{\ominus} + RT\ln x_{A_i} + RT\ln \gamma_{A_i} \qquad /4.2 - 2/$$

$$\mu_{A_{i+1}} = \mu_{A_{i+1}}^{\ominus} + RT\ln x_{A_{i+1}} + RT\ln \gamma_{A_{i+1}}$$

gdzie $\mu_{A_1}^{\ominus}$, $\mu_{A_i}^{\ominus}$, $\mu_{A_{i+1}}^{\ominus}$ - standardowe potencjały chemiczne.

Zmiana entalpii swobodnej w warunkach równowagi :

$$\Delta G = \mu_{A_{i+1}} - \mu_{A_i} - \mu_{A_1} = 0 \qquad /4.2 - 3/$$

Podstawiając równania /4.2 - 2/ do /4.2 - 3/ i przekształcając otrzymamy:

$$- \frac{1}{RT}\left(\mu^{\ominus}_{A_{i+1}} - \mu^{\ominus}_{A_i} - \mu^{\ominus}_{A_1}\right) = \ln \frac{x_{A_{i+1}}}{x_{A_i}\, x_{A_1}} \cdot \frac{\gamma_{A_{i+1}}}{\gamma_{A_i}\gamma_{A_1}} \qquad /4.2 - 4/$$

$$- \Delta G^{o} = -\left(\mu^{\ominus}_{A_{i+1}} - \mu^{\ominus}_{A_i} - \mu^{\ominus}_{A_1}\right) = RT\ln K^{o}_{i,i+1} \qquad /4.2 - 5/$$

gdzie K^o jest termodynamiczną stałą asocjacji zależną od ciśnienia i temperatury :

$$\frac{d\ln K^{o}_{i,i+1}}{dp} = - \frac{\Delta V^{o}}{RT} \qquad /4.2 - 6/$$

$$\frac{d\ln K^{o}_{i,i+1}}{dT} = \frac{\Delta H^{o}}{RT^{2}} \qquad /4.2 - 7/$$

lub $- \dfrac{\partial(\ln K^{o})}{\partial(1/_{RT})} = \Delta H^{o}$

z równań /4.2 - 4/ i /4.2 - 5/ otrzymujemy :

$$K^{o}_{i,i+1} = \frac{x_{A_{i+1}}}{x_{A_i}\, x_{A_1}} \cdot \frac{\gamma_{A_{i+1}}}{\gamma_{A_i}\cdot\gamma_{A_1}} \qquad /4.2 - 8/$$

Dla dostatecznie dużego rozcieńczenia aktywność wszystkich składników roztworu dąży do odpowiednich stężeń $x_i \cdot \gamma_i = a_i \longrightarrow x_i$ i

możemy napisać stałą równowagi asocjacji wyrażaną przez ułamki molowe

$$K^{x}_{i,\, i+1} = \frac{{}^{x}A_{i+1}}{{}^{x}A_{i}\, {}^{x}A_{1}} \qquad /4.2 - 9/$$

4. 2. 1. SKALE STĘŻEŃ

Przedstawiając potencjał chemiczny składników rzeczywistych w roztworze równaniami /4.2 - 2/ doszliśmy do stałej asocjacji K^{x} przedstawionej równaniem /4.2 - 9/. Opierając się na związkach matematycznych pomiędzy ułamkiem molowym, a stężeniem molowym, ułamkiem objętościowym i ułamkiem Q_i /q - fraction/ można stwierdzić, że dla roztworów rozcieńczonych spełnione są zależności :

$$\begin{aligned} C_i &\longrightarrow x_i \cdot \text{const.} \\ \phi_i &\longrightarrow x_i \cdot \text{const.} \\ Q_i &\longrightarrow x_i \cdot \text{const.} \end{aligned} \qquad /4.2.1 - 1/$$

gdy $x_i \rightarrow 0$.

Zastosowanie zależności /4.2.1 - 1/ do przedstawienia potencjału chemicznego składnika w roztworze, pozwala na odtworzenie logarytmicznej zależności μ_i od stężeń w każdym przypadku, a w konsekwencji doprowadzi nas do stałych asocjacji wyrażanych bądź w stęże-

niach molowych K^c, ułamkach objętościowych K^ϕ, i ułamkach Q-K^Q, przedstawione dla reakcji samoasocjacji równaniami :

$$K^c_{i,i+1} = \frac{c_{A_{i+1}}}{c_{A_i} \, c_{A_1}} \; ; \quad K^\phi_{i,i+1} = \frac{\varphi_{A_{i+1}}}{\varphi_{A_i} \cdot \varphi_{A_1}} \; ;$$

$$K^Q_{i,i+1} = \frac{Q_{A_{i+1}}}{Q_{A_i} \cdot Q_{A_1}} \qquad /4.2.1 - 2/$$

4. 3. INNE ZALEŻNOSCI OGÓLNE

Prigogine i Defay [155] wyprowadzili podstawową zależność termodynamiki roztworów zasocjowanych, stwierdzającą równość nominalnego potencjału chemicznego składnika zasocjowanego z potencjałem chemicznym jego monomeru :

$$\mu_A = \mu_{A_1} \qquad /4.3 - 1/$$

Przedstawiając potencjał chemiczny składników rzeczywistych roztworu /równanie 4.1 - 1/, zależnością /3.3 - 2/ możemy napisać :

$$\mu_{A_1} = \mu^\theta_{A_1} + RT\ln x_{A_1} + RT\ln \gamma_{A_1}$$

$$/4.3 - 2/$$

$$\mu_{S_1} = \mu^\theta_{S_1} + RT\ln x_{S_1} + RT\ln \gamma_{S_1}$$

a dla czystych składników :

$$\mu^{o}_{A_1} = \mu^{\ominus}_{A_1} + RT\ln x^{o}_{A_1} + RT\ln \gamma^{o}_{A_1}$$

$$\mu^{o}_{S_1} = \mu_{S_1} \qquad /4.3 - 3/$$

gdzie : $\mu^{\ominus}_{A_1}$, $\mu^{\ominus}_{S_1}$ - standardowe potencjały chemiczne

x_{A_1}, x_{S_1} - rzeczywiste ułamki molowe monomerów w roztworze

$x^{o}_{A_1}$ - ułamek molowy monomeru w czystym zasocjowanym składniku

γ_{A_1}, $\gamma^{o}_{A_1}$ - współczynniki aktywności monomerów w roztworze i w czystym składniku.

Stosując zależności /4.3-1/, /4.3 - 2/, /4.3 - 3/ oraz $\mu^{E}_{A} = \mu_A - \mu^{id}_{A}$ można dojść do równań na nominalne współczynniki aktywności.

$$\gamma_A = \frac{x_{A_1} \cdot \gamma_{A_1}}{x_A\, x^{o}_{A} \cdot \gamma^{o}_{A_1}} \qquad \gamma_S = \frac{x_{S_1} \cdot \gamma_{S_1}}{x_S} \qquad /4.3 - 4/$$

które dla roztworów zasocjowanych doskonałych sprowadzają się do postaci [155] :

$$\gamma_A = \frac{x_{A_1}}{x_A \cdot x^{o}_{A_1}} \qquad \gamma_S = \frac{x_{S_1}}{x_S} \qquad /4.3 - 5/$$

Występujące w ostatnich równaniach nominalne i rzeczywiste ułamki molowe są określone równaniami /4.3 - 6/ i /4.3 - 7/.

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_S} \qquad x_S = 1 - x_A \qquad /4.3 - 6/$$

$$n_A = \sum_i i \cdot n_{A_i}$$

$$x_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{\sum_i n_{A_i} + n_S} = \frac{n_{A_i}}{n} \qquad /4.3 - 7/$$

n - rzeczywista liczba moli w roztworze

n_A , n_S - nominalna liczba moli

n_{A_i} - rzeczywista liczba moli A_i.

W terodynamicznym opisie roztworów zasocjowanych opartym na danych spektroskopowych często stosuje się pojęcie stopnia monomeryzacji składnika asocjujacego, który określa ilość monomerów w stosunku do nominalnej ilości składnika :

$$B_A = \frac{n_{A\,1}}{n_A} \qquad /4.3 - 8/$$

oraz stopnia asocjacji wyrażającego stosunek nominalnej liczby moli do wartości rzeczywistej :

$$J = \frac{n_A + n_S}{n} \qquad /4.3 - 9/$$

co w przypadku samoasocjacji jednego składnika sprowadza się do średniego stopnia asocjacji określonego równaniem /4.3 - 10/ :

$$J_A = \frac{n_A}{\sum_i n_{A_i}} \qquad /4.3 - 10/$$

4. 4. NAJWAŻNIEJSZE EFEKTY - UDZIAŁY WYSTĘPUJĄCE W ROZTWORACH ZASOCJOWANYCH

Rozpatrując asocjację w klasycznym ujęciu chemicznym możemy wyodrębnić trzy zasadnicze udziały powodujące odchylenia termodynamicznych własności roztworów zasocjowanych od praw roztworów doskonałych /Raoult'a/.

a/ Asocjacja traktowana jako reakcja chemiczna - efekt ten stanowi główny udział.

b/ Efekt spowodowany różnicą wielkości cząsteczek znajdujących się w roztworze.

c/ Efekt występowania w roztworze niespecyficznych oddziaływań fizycznych /siły dyspersyjne itd./.

Z wymienionych trzech udziałów /a/ stanowi wielkość decydującą o odchyleniu i jest często traktowana jako jedyny efekt występujący w roztworze zasocjowanym. Rozpatrywanie efektu chemicznego w asocjacji wymaga przy opisie opartym na termodynamice reakcji chemicznej / § 4.2/ podania stałej równowagi chemicznej - stałej asocjacji, które mogą być wyrażone w różny sposób /§ 4.2.1/. W przypadku przyjęcia równości kolejnych stałych asocjacji $K_{i, i+1}$ mamy tak zwany model Mecke-Kemptera[85] :

$$K_{i,i+1} = K \quad \text{/niezależnie od i/} \qquad /4.4 - 1/$$

Liczne jednak prace[27, 174, 67, 13] nad asocjacją alkoholi w rozpuszczalnikach obojętnych przemawiają za wydzieleniem stałej dimeryzacji $K_{1,2}$:

$$K_{1,2} < K_{i,i+1} = K \qquad i \geqslant 2 \qquad /4.4 - 2/$$

Kretschmer i Wiebe[96], Ginell[55] wprowadzili do opisu części chemicznej asocjacji model, w którym kolejne stałe asocjacji wyrażone są równaniem :

$$K_{i,i+1} = \frac{i+1}{i} K \qquad /4.4 - 3/$$

Szereg prac[146, 169, 140] sprowadza się do zależności wyprowadzonych przez Kretschmera i Wiebe'a[96], którzy stosują w swoim modelu zależność /4.4 - 3/ dla stałych asocjacji wyrażanych w ułamkach objętościowych, przy czym stałe asocjacji wyrażone w stężeniach molowych spełniają równanie /4.4 - 1/.

Podobnie jak w przypadku modeli typu Mecke-Kemptera, również dla tego typu korelacji stałych asocjacji wyodrębniono stałą dimeryzacji[56, 57, 205, 77] :

$$K_{1,2} \neq K_{i,i+1} = K \frac{i+1}{i} \qquad i \geqslant 2 \qquad /4.4 - 4/$$

Przyjęcie, udziału chemicznego za jedyny występujący w roztworze zasocjowanym, prowadzi do modelu roztworów zasocjowanych doskonałych. Pierwszą próbę interpretacji odchyleń roztworów zasocjowanych od praw roztworów doskonałych, przyjmując, że składniki rzeczywiste roztworu tworzą mieszaninę doskonałą podjął Doleżalek[38]. Podstawy współczesnej teorii roztworów zasocjowanych opartej na przyjęciu istnienia równowagi chemicznej między monomerami a multimerami podał Prigogine[155, 156]. Opracowano szereg modeli opisujących roztwory zasocjowane doskonałe, w któ-

rych stałe asocjacji spełniają równanie /4.4 - 1/ i są wyrażone w stężeniach molowych Prigogine[155], ułamkach molowych - Redlich-Kister[163], Kehiaian[82], lub spełniających równanie /4.4 - 2/, stosowane przez Haskell'a, Hollinger'a i Van Nessa[67] do opisu układu etanol + n-heptan. Buchowski[23] podaje zależności na jednoznaczne wyznaczenie stałej dimeryzacji i multimeryzacji, stosuje ten typ modelu do roztworów n-amin + n-alkany[24], a Rećko[166] opisuje nadmiar pojemności cieplnej w układach n-alkohole + n-alkany. Bellemans[13] używając ułamków objętościowych w modelu /4.4 - 2/ opisał szczególne przebiegi ciepła mieszania w rozcieńczonych roztworach zasocjowanych[230,80].

Modele[155,163,82] roztworów zasocjowanych doskonałych przewidują symetryczne wartości g^E, h^E, Ts^E względem składu, dlatego też nie mogą być stosowane do opisu asocjacji alkoholi w rozpuszczalnikach obojętnych, wykazujących asymetryczne ciepło mieszania.

Uwzględnienie w rozważaniach własności roztworów zasocjowanych obok efektu chemicznego udziału wnoszonego przez cząsteczki o dużej różnicy wielkości, prowadzi do roztworów atermalnie zasocjowanych. U podstaw modeli uwzględniających wpływ wielkości cząsteczek leżą prace z mechaniki statystycznej roztworów polimerów, a szczególnie prace Flory[48] i Hugginsa[76].

Sarolea[174] stosując prosty model statystyczny przeanalizowała wpływ efektu różnicy wielkości cząsteczek na wartości funkcji nadmiarowych. Potwierdziła w swojej pracy spostrzeżenia Cogeshella[27], że dla układów n-alkohole - rozpuszczalnik obojętny powinna być wyodrębniona stała dimeryzacji /4.4 - 2/ przy czym

$$K_{1,2} \ll K_{i,i+1} .$$

Modele roztworów atermalnie zasocjowanych typu Mecke-Kemptera /4.4 - 1/ opracowane przez Wiehe i Bagley'a[225] oraz Kehiaiana i Treszczanowicza[83, 206, 207], zostaną dokładniej omówione w § 4.5.

Treszczanowicz[206] rozpatruje model roztworu atermalnie zasocjowanego typu Kretschmera - Wiebe'a, w którym stałe asocjacji spełniają równanie /4.4 - 3/.

Jak wiemy asocjacja powoduje duże dodatnie odchylenia od roztworów doskonałych. W roztworach niezasocjowanych złożonych z cząsteczek o dużej różnicy wielkości, obserwujemy odchylenia ujemne. Uwzględnienie więc efektu różnicy wielkości cząsteczek w roztworach zasocjowanych, prowadzi do zmniejszenia dodatniego odchylenia spowodowanego asocjacją. Prigogine[155] przyjmując maksymalny efekt wielkości cząsteczek wykazał, że współczynnik aktywności składnika niezasocjowanego dla roztworu granicznie rozcieńczonego /$x_A \longrightarrow 1$/ będzie dążył do wartości e (2, 718 ...) podczas gdy dla roztworów idealnie zasocjowanych dąży do nieskończoności.

Modele nieatermalnie zasocjowane typu Flory-Hugginsa uwzględniają w swoich zależnościach wszystkie trzy efekty : chemiczny, entropowy i entalpowy. Prigogine[155] uwzględniał efekt niespecyficznych oddziaływań fizycznych w termodynamicznych funkcjach nadmiarowych równaniem :

$$X^E = X^E_{asoc} + X^E_{res} \qquad /4.4 - 5/$$

Uwzględnienie fizycznych udziałów energetycznych może być zrobione na kilka sposobów, Prigogine[155] stosował w tym celu proste wyrażenie w postaci :

$$g^E_{res} = w_{AB} x_A \cdot x_S \qquad /4.4 - 6/$$

Inni autorzy[77, 96, 139, 140, 146, 169] stosują dla nadmiarowej entalpii zależność typu Scatcharda-Hildebranda [70, 180]

$$h^E = b^1 \cdot \varphi_A \cdot \varphi_S (x_A \cdot r_A + x_S r_S) \qquad /4.4 - 7/$$

Stecki[193, 194] przyjął dla oddziaływań fizycznych postać wynikającą z założonych segmentów cząsteczek i ich kontaktów zgodnie z klasyczną teorią siatkową mieszanin, otrzymując zależność od stężenia w ułamkach q.

Renon i Prausnitz[169] oraz Nitta i Katayama[139, 140] zastosowali zależność parametru oddziaływań fizycznych b^1 od temperatury przedstawioną równaniem :

$$b^1 = b - T \frac{db}{dT} \qquad /4.4 - 8/$$

Występujące w równaniu /4.4 - 5/ po prawej stronie X^E_{asoc} reprezentujące udział chemiczny może być wyrażone różnymi zależnościami.

W konsekwentnym statystycznym modelu siatkowym[193] występują ułamki q - reprezentujące powierzchnię cząsteczek. Duża ilość prac stosuje równania modeli atermalnie zasocjowanych, wywodzących się z modelu Kretschmera i Wiebe'a[96]. Do intentycznych zależności doszli Renon i Prausnitz[169], Papousek i wsp.[146]. Hwa i Ziegler[77] oraz Nitta i Katayama[139, 140] zastosowali model, w którym wyodrębnili stałą dimeryzacji /4.4 - 4/.

4. 5. MODEL ROZTWORU ATERMALNIE ZASOCJOWANEGO TYPU MECKE-KEMPTERA

Ze względu na zastosowanie zależności modelu atermalnie zasocjowanego w niniejszej pracy do korelacji danych doświadczalnych układów n-heksanol-1 + n-heksan oraz n-dodekanol-1 + n-heksan, przedstawiono w skrócie najważniejsze założenia leżące u jego podstaw oraz wyprowadzone na ich podstawie zależności. Model ten został opracowany przez Wiehe i Bagley'a[225] oraz Kehiaiana i Treszczanowicza[83, 206, 207].

Model atermalnie zasocjowany ogólnie przyjmuje, że oddziaływania niespecyficzne są do zaniedbania, wobec samego efektu asocjacji oraz wpływu wielkości cząsteczek. Przyjęte założenia w modelu roztworów atermalnie zasocjowanych typu Mecke-Kemptera opisującego asocjację przedstawioną równaniem /4.1 - 1/ są :

a/ roztwór tworzy mieszaninę atermalną typu Flory-Hugginsa, której entropia mieszania opisana jest równaniem /4.5 - 1/,

b/ zmiana standardowej objętości reakcji asocjacji jest równa zeru /4,5 - 2/,

c/ asocjacja ma charakter ciągły w wyniku której powstają asocjaty łańcuchowe /4.1 - 1/,

d/ entalpia wiązania wodorowego nie zależy od stopnia multimeryzacji /4.5 - 3/,

e/ standardowa entropia asocjacji nie jest funkcją stopnia multimeryzacji /4.5 - 4/,

$$s^m = - R(x_S \ln \varphi_S + \sum_i x_{A_i} \ln \varphi_{A_i}) \qquad /4.5 - 1/$$

$$V^o_{A_{i+1}} = V^o_{A_i} + V^o_{A_1} \quad ; \Delta V^o = 0 \qquad /4.5 - 2/$$

$$\Delta H^{o}_{i+1} = \Delta H^{o} \qquad /4.5 - 3/$$

$$\Delta S^{o}_{i+1} = \Delta S^{o} \qquad /4.5 - 4/$$

Konsekwencją przyjęcia założeń /d/ i /e/ jest niezależność stałej asocjacji $K_{i,i+1}$ od stopnia multimeryzacji /4.5 - 5/, otrzymujemy model typu Mecke-Kemptera :

$$K_{i,i+1} = K \quad \text{/niezależnie od i/} \qquad /4.5 - 5/$$

Klasyczna stała równowagi wyrażona w ułamkach objętościowych powiązana jest z termodynamiczną stałą równowagi zależnością /4,5 - 6/ i /4.5 - 7/ :

$$K^{\varphi}_{i,i+1} = K^{\varphi} = \frac{\varphi_{A_{i,i+1}}}{\varphi_{A_i} \cdot \varphi_{A_1}} = \exp\left[1 - \frac{\mu_{A_{i+1}} - \mu_{A_i} - \mu_{A_1}}{RT}\right] \qquad /4.5 - 6/$$

$$K = e\,K^{o} \qquad /4.5 - 7/$$

Od tego momentu dla uproszczenia zapisu położymy $K^{\varphi}_{i,i+1} = K^{\varphi} = K$. Rozwiązując działanie mas dochodzi się do zależności na współczynniki aktywności :

$$\ln\gamma_A = (\ln\gamma_A)_{K=0} + \frac{1+K}{K}\ln\frac{1+K}{1+K\varphi_A} - \varphi_S$$

$$/4.5 - 8/$$

$$\ln\gamma_S = (\ln\gamma_S)_{K=0} - \frac{R_{21}}{K}\ln(1+K\varphi_A) + R_{21}\varphi_A$$

gdzie : φ_A i φ_S są nominalnymi ułamkami objętościowymi wyrażonymi równaniami :

$$\varphi_A = \frac{x_A}{x_A + R_{21}x_S} \; ; \; \varphi_S = \frac{x_S R_{21}}{x_A + R_{21}x_S} \qquad /4.5-9/$$

$$R_{21} = \frac{v_S^o}{v_A^o} \qquad /4.5-10/$$

Stosując równanie /3.3.1 - 2/ otrzymamy wyrażenie na nadmiarową entalpię swobodną :

$$g^E/RT = (g^E/RT)_{K=0} + \frac{x_A}{K}\left[(1+K)\ln(1+K) - \frac{1+K\varphi_A}{\varphi_A}\ln(1+K\varphi_A)\right] \qquad /4.5-11/$$

Pierwsze człony po prawej stronie w równaniach /4.5-8/ i /4.5-11/ oznaczają nominalne współczynniki aktywności /4.5-12/ i nadmiarową entalipię swobodną /4.5-13/ mieszaniny atermalnej, niezasocjowanej K=0 :

$$(\ln\gamma_A)_{K=0} = \ln\frac{\varphi_A}{x_A} + 1 - \frac{\varphi_A}{x_A}$$

$$(\ln\gamma_S)_{K=0} = \ln\frac{\varphi_S}{x_S} + 1 - \frac{\varphi_S}{x_S} \qquad /4.5-12/$$

$$(g^E/RT)_{K=0} = x_A \ln\frac{\varphi_A}{x_A} + x_S \ln\frac{\varphi_S}{x_S} \qquad /4.5-13/$$

Ciepło mieszania w niniejszym modelu opisane jest równaniem :

$$h^E = -\Delta H^o x_A\left[\frac{\ln(1+K\varphi_A)}{K\varphi_A} - \frac{\ln(1+K)}{K}\right] \qquad /4.5-14/$$

gdzie : ΔH^o jest standardową entalpią tworzenia wiązania wodorowego.

Stosując znaną zależność termodynamiki fenomenologicznej łączącą g, h i s otrzymamy wyrażenie na nadmiarową entropię :

$$s^E/R = (s^E/R)_{K=0} + x_A\left[\left(\left(1 - \frac{\Delta H^o}{RT}\right)\frac{\ln(1+K\varphi_A)}{K\varphi_A} - \frac{\ln(1+K)}{K}\right) + \ln\frac{1+K\varphi_A}{1+K}\right] \qquad /4.5-15/$$

gdzie :

$$(s^E/R)_{K=0} = -(g^E/RT)_{K=0} \qquad /4.5-16/$$

Szczegółową analizę, przebieg poszczególnych funkcji termodynamicznych w zależności od wartości stałej asocjacji K, parametru R_{21} reprezentującego wielkość cząsteczek oraz od przyjętej wartości ΔH^o przeprowadził Treszczanowicz[206]

Model ten przyjmuje jedną stałą asocjacji niezależną od stopnia multimeryzacji. Szereg prac[27, 174, 67, 13] dowodzi jednak, że dla układów n-alkohole + n-alkany powinna być wyodrębniona stała dimeryzacji, której wartość jest mniejsza od pozostałych stałych, lub dodatkowo stałe trimeryzacji cyklicznej. Na podstawie skąpych danych literaturowych o zastosowaniu tego modelu do opisu interesujących nas układów, wydaje się, że w obecnej postaci bez uwzględnienia efektu wnoszonego przez niespecyficzne oddziaływania fizyczne nie otrzyma się dobrego odtworzenia danych doświadczalnych, zwłaszcza w zakresie małych stężeń alkoholu.

4. 6. TEORIA SIATKOWA BARKERA

Barker[5] w oparciu o mechanikę statystyczną opracował teorię siatkową roztworów polarnych, stosowaną następnie przez szereg autorów[5-8, 10;59, 31, 15, 102, 189] do interpretacji badanych układów. Model siatkowy Barkera zakłada, że powierzchnia cząsteczki dzielona jest na szereg punktów kontaktowych mających specyficzną energię oddziaływania z otaczającymi je molekułami, zależną od ich wzajemnej orientacji. Wiązanie wodorowe w roztworach asocjujących traktowane jest tu jako silne fizyczne oddziaływanie międzycząsteczkowe.

Dla siatki o liczbie koordynacyjnej "z", w której umieszczona jest cząsteczka alkoholu A i rozpuszczalnika S liczbę kontaktów segmentów z najbliższymi sąsiadami określają równania :

$$zq_A = R_A z - 2R_A + 2$$

$$zq_S = R_S z - 2R_S + 2 \qquad /4.6\text{-}1/$$

gdzie : R_A i R_S - jest liczbą miejsc zajmowanych w siatce /segmentów/ odpowiednio przez alkohol i rozpuszczalnik.
Powierzchnia cząsteczki alkoholu i rozpuszczalnika dzielona jest więc na zq_A i zq_B punktów kontaktowych.

Model siatkowy Barkera przyjmuje, że cząsteczka alkoholu na swojej powierzchni posiada trzy typy punktów kontaktowych odpowiadające wodorowi grupy hydroksylowej, tlenowi oraz części obojętnej alkoholu, którą stanowi łańcuch węglowodoru /I/, przy czym liczba tych punktów wynosi odpowiednio 1, 2 i zq_A-3. Cząsteczka rozpuszczalnika ma jeden typ kontaktu S w ilości zq_S. Zakładamy, że rozróżniamy oddziaływania pomiędzy punktami kontaktowymi H, O, I, S oraz odpowiadające im energie według :

$$
\begin{array}{lll}
H - O & U_{HO} = U_{AS} & \\
I - S & U_{IS} = U_2 & \\
I - O & U_{IO} = U_3 & \\
S - O & U_{SO} = U_4 & \\
I - H & U_{IH} = U_5 & \\
S - H & U_{SH} = U_6 &
\end{array}
\qquad /4.6-2/
$$

Definiujemy parametr

$$n_{k,l} = \exp(-U_{k,l}/RT) \qquad /4.6-3/$$

k,l = H, O, I, S

Używając ogólnych zależności podanych przez Barkera[5] można napisać równania na współczynniki aktywności i ciepło mieszania :

$$\ln \gamma_A = (zq_A - 3)\ln \frac{X_I}{X_I^o x_A} + 2\ln \frac{X_O}{H_O^o x_A} + \ln \frac{X_H}{X_H^o x_A} +$$

$$+(0,5\, zq_A - 1)\ln(x_A + x_S/R_{AS}) \qquad /4.6-4/$$

$$\ln \gamma_S = zq_S \ln \frac{X_S}{x_S(0,5 zq_S)^{1/2}} + (0,5 zq_S - 1)\ln(1 - x_A + R_{AS} x_A) \qquad /4.6-5/$$

gdzie : $R_{AS} = \dfrac{R_A}{R_S}$

$$h^m = 2(X_S X_I n_2 U_2 + X_S X_O n_4 U_4 + X_S X_H n_6 U_6 + X_I X_O n_3 U_3 +$$

$$+ X_I X_H n_5 U_5 + X_O X_H n_{AS} U_{AS}) - 2x_A(X_I^o X_O^o n_3 U_3 +$$

$$+ X_I^o X_H^o n_5 U_5 + X_O^o X_H^o n_{AS} U_{AS}) \qquad /4.6-6/$$

gdzie : X_S, X_I, X_O, X_H odnoszą się do roztworu a z indeksem zero do czystej substancji i są określone układem równań /4.6-7/ :

$$X_S(X_S + X_I n_2 + X_O n_4 + X_H n_6) = 0,5zq_S x_S$$

$$X_I(X_S n_2 + X_I + X_O n_3 + X_H n_5) = 0,5(zq_A -3) x_A$$

$$X_O(X_S n_4 + X_I n_3 + X_O + X_H n_{AS}) = x_A \qquad /4.6-7/$$

$$X_H(X_S n_6 + X_I n_5 + X_O n_{AS} + X_H) = 0,5x_A.$$

Kuo, Robinson i Chao[102] zastosowali model Barkera do układów utworzonych przez n-alkohole + n-alkany, wprowadzając sześć oddziaływań. Podali zestaw sześciu energii dla temperatury 30°C mający korelować powyższe układy. Jednakowóż podane wartości nie opisują ciepła mieszania dla małych stężeń alkoholu, a zastosowane do układów badanych w niniejszej pracy nie dały zadowalających wyników.

Termodynamikę tej grupy układów, stosując siatkową teorię Barkera rozważają Smith i Brown[189]. W pracy tej dają porównanie najprostszej wersji siatkowego modelu Barkera uwzględniającego jedynie oddziaływanie O - H, odpowiadające wiązaniu wodorowemu z modelami Kretschmera-Wiebe'a i Redlicha-Kistera.

Na podstawie analizy literatury dotyczącej zastosowania modelu siatkowego Barkera jak i własnych doświadczeń stwierdzono, że

model ten opisuje jakościowo dane doświadczalne układów n-alkohole + n-alkany, przewidując asymetrię krzywej entalpii mieszania w kierunku mniejszego stężenia alkoholu, jednakowoż próba ilościowego opisu napotyka na duże trudności. Otrzymanie jednej grupy energii oddziaływań, która opisywałaby równocześnie dane doświadczalne nadmiarowej entalpii swobodnej i ciepła mieszania dla jednego układu jest trudne, a dla szeregu homologicznego utworzonego z jednego rozpuszczalnika i serii alkoholi nie do otrzymania[189].

5. KORELACJA IZOTERMICZNYCH POMIARÓW P-X

W badaniach równowagi ciecz-para w warunkach izotermicznych /T = const./ dowolna para parametrów spośród składu cieczy x, składu pary y, ciśnienia całkowitego p może być wyznaczona w doświadczeniu. W przypadku izobarycznego prowadzenia pomiaru dowolne dwa parametry mogą być wybrane z T, x, y. Czwarty parametr pełnej równowagi ciecz-para może być obliczony przy zastosowaniu równania Gibbsa-Duhema. /§ 3. 4/.

Stosując metodę statyczną pomiaru prężności pary nad roztworem, otrzymuje się ciśnienie całkowite w zależności od składu roztworu w stałej temperaturze.

Van Ness[112,211] podzielił metody korelacji danych otrzymanych z tego typu eksperymentu na dwie grupy : bezpośrednią opartą na numerycznym całkowaniu równania Gibbsa-Duhema oraz pośrednią polegającą na doborze współczynników w równaniu /najczęściej empirycznym/ opisującym nadmiar swobodnej entalpii Gibbsa w funkcji składu roztworu.

5. 1. METODY BEZPOŚREDNIE

Lewis i Murphree[109] zastosowali po raz pierwszy bezpośrednie rozwiązanie równania Gibbsa-Duhema do zbadania konsystencji termodynamicznej danych doświadczalnych oraz do określenia pełnych danych równowagi ciecz-para. Hala, Pick, Frid i Vilim[65] w swojej monografii dotyczącej równowagi ciecz-para przytaczają cały szereg prac, w których zastosowano technikę bezpośredniego całkowania równania Gibbsa-Duhema do opisu niepełnych danych eksperymentalnych, podają również szczegółową dyskusję metody bezpośredniej. Wprowadzenie do obliczeń maszyn matematycznych, a co za tym idzie techniki numerycznego całkowania spowodowało, że metoda ta jest znów stosowana do wyznaczania pełnych danych równowagi ciecz-para T, p, x, y.

Van Ness[112,211] przedstawił metodę bezpośredniego obliczania składu pary opartą na całkowaniu wyprowadzonego z równania Gibbsa-Duhema równania współistnienia /coexistence equation/, które musi być spełnione kiedy obie fazy są w równowadze termodynamicznej. Równanie to dla warunków izotermicznych możemy zapisać w postaci ogólnej :

$$\frac{dy_1}{dp} = f(p, T, y_1, x_1, B, D_1) \qquad /5.1-1/$$

gdzie : D_1 dla niskich ciśnień jest funkcją drugiego współczynnika wirialnego, temperatury, ciśnienia i objętości fazy ciekłej.

Całkując równanie /5.1-1/ otrzymamy krzywą p-y. Do problemu całkowania tego równania Van Ness[215] powrócił w kilkanaście lat później odpowiadając na dwa pytania. Czy istnieje ciągła analitycznie krzywa opisująca zależność p-x, oraz z jakiego punktu należy rozpocząć numeryczne całkowanie ? Autor[215] przeprowadził dysku-

się przy założeniach, że faza parowa jest gazem doskonałym i własności cieczy są niezależne od ciśnienia.

Nagata i Ohta[131] przekształcili równanie /5.1-1/ Ljunglina i Van Nessa do postaci :

$$\frac{dy_1}{dx_1} = f(p, T, x_1, y_1, D_1, \frac{dp}{dx_1}) \qquad /5.1\text{-}2/$$

Wprowadzili do opisu eksperymentalnego ciśnienia całkowitego w funkcji składu wielomiany ortogonalne Forsythe[49]. Rozwiązując równanie /5.1-2/ techniką numerycznego całkowania otrzymali skład pary. Obliczenia przeprowadzili dla układu chloroform + etanol w temperaturach 35 i 55°C. otrzymując bardzo dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi.

Technika numerycznego całkowania wymaga odpowiednio przygotowanych danych, podstawową niedogodnością metody bezpośredniej jest konieczność korelacji ciśnienia całkowitego względem składu dla otrzymania danych w równych przedziałach Δx.

5. 2. METODY POŚREDNIE

Metoda pośrednia obliczania równowagi ciecz-para polega na obliczeniu współczynników aktywności roztworu, które następnie pozwalają na określenie składu pary nad roztworem. Metody pośrednie możemy dodatkowo podzielić na dwie grupy. Do pierwszej, w której nie wymaga się przyjęcia konkretnego modelu-kształtu funkcji nadmiarowej entalpii swobodnej Gibbsa zaliczyć należy prace Tao[201], Mixona i współp.[129], Ramalho i Delmasa[158], Minha i Ruela[127, 128]. Prace te w swojej technice obliczeniowej stosują numeryczne całkowanie, które jak już wspomniano przy omawianiu metody bezpośredniej wymaga danych w równych odstępach składu Δx.

Tao[201] opracował metodę opartą na rozwiązaniu dwu równań opisujących równocześnie współczynniki aktywności roztworu, przy czym jedno z nich jest równaniem różniczkowym pierwszego rzędu. Metoda ta nie wymaga a priori założenia kształtu funkcji na nadmiarową entalpię swobodną Gibbsa.

Mixon, Gumowski i Carpenter[129] pozostawiając rygory wprowadzone przez Tao i metodę bezpośredniego całkowania równania współistnienia, opracowali metodę, która może być zastosowana do układów wieloskładnikowych.

Ramalho i Delmas[158] zastosowali do obliczeń równowagi ciecz-para metodę, która w swej podstawie ma dwa równania wiążące współczynniki aktywności. Pierwsze to równanie opisujące ciśnienie całkowite /3.3.2-11/ oraz drugie, które jest równaniem Gibbsa-Duhema wiążącym współczynniki aktywności roztworu. W etapie pośrednim obliczeń wymagane jest przyjęcie konkretnej funkcji na współczynniki aktywności /zastosowali równanie Redlicha-Kistera/ do wyznaczenia zależności $d\gamma_1/dx_1$. W procesie kolejnych iteracji wyznaczali współczynniki aktywności a z nich skład fazy parowej.

Minh i Ruel[127,128] zmodyfikowali metodę Ramalho i Delmasa[158] wprowadzając do opisu współczynnika aktywności, empiryczne równanie w postaci wielomianu $\gamma_1 = 1 + A_1x_2 + A_2x_2^2 + A_3x_2^3$, co według autorów pozwoliło uzyskać lepsze wyniki w stosunku do metody oryginalnej.

Do drugiej grupy metod pośrednich zaliczymy metody, w których dobiera się parametry wybranej funkcji opisującej nadmiarową entalpię swobodną Gibbsa. Wybór takiej funkcji określa nam jednoznacznie zależności na współczynniki aktywności. Dobór funkcji a w niej parametrów - współczynników powinien być taki, aby obliczone ciśnienie całkowite ze współczynników aktywności było jak najlepiej zgodne z ciśnieniem eksperymentalnym.

Barker[9] opracował metodę obliczania współczynników aktywności roztworu w oparciu o rachunek najmniejszych kwadratów. Praca ta ze względu na swoją oryginalność i powszechne zastosowanie w większości obliczeń równowagi ciecz-para będzie omówiona oddzielnie. Dalszy rozwój tej metody szedł w kierunku rozszerzenia obliczanych układów. McDermott i Ellis[124, 42] rozszerzyli metodę Barkera na układy trójskładnikowe zarówno w warunkach izotermicznych[124] jak i izobarycznych[42]. Metodę Barkera zastosowali w swoich pracach Prausnitz z współp.[154] i Renon z współp.[171], którzy opracowali szereg programów obliczeniowych dla równowag ciecz-para jak i ciecz-ciecz.

Następne modyfikacje metody Barkera polegają na zastosowaniu różnych funkcji opisujących nadmiarową entalpię swobodną Gibbsa, stosowną dla badanego układu, natury oddziaływań międzycząsteczkowych. Można tu wymienić prace[1, 2, 143] jak również własne obliczenia, w których do opisu współczynników aktywności zastosowano zależności modelu roztworów atermalnie zasocjowanych typu Mecke-Kemptera oraz wzory Van Laara.

Christian[26] stosując zależności na współczynniki aktywności oparte na wywodach Hildebranda i Scotta[71] opracował procedurę obliczania równowagi ciecz-para dla układów złożonych z kwasów organicznych lub alkoholi z rozpuszczalnikiem niepolarnym. Metoda ta w swoich założeniach przyjmuje, że faza parowa może zawierać jeden składnik zdimeryzowany lub w wersji uproszczonej - para jest gazem doskonałym.

Procedurą obliczania równowagi ciecz-para opartej na metodzie pośredniej jest metoda cyklicznej minimalizacji średniego błędu kwadratowego ciśnienia. Technika liczenia wykorzystuje metodę prób i błędów. Postępowanie takie jest stosunkowo proste i często jest stosowane w przypadku skomplikowanych pod względem matema-

tycznym funkcji opisujących nadmiar swobodnej entalpii Gibbsa. W oparciu o tę metodę został napisany program do obliczeń numerycznych opartych na modelu siatkowym Barkera.

5.2.1. METODA BARKERA

Barker[9] opisał procedurę obliczania współczynników aktywności roztworów z izotermicznych pomiarów p-x opartą na metodzie najmniejszych kwadratów minimalizując $\sum(p_{obl} - p_{exp})^2$. Barker opisał współczynniki aktywności i nadmiarowy potencjał chemiczny dwuskładnikowego roztworu równaniami /3.3.2-6/, a całkowitą prężność pary nad roztworem /3.3.2-11/, oraz nadmiarową entalpię swobodną Gibbsa równaniem Redlicha-Kistera /5.3.-3/. Wprowadzając odpowiednie podstawienia do równań /5.3 - 3/ na współczynniki aktywności uzyskał ich liniową postać :

$$\ln\gamma_1 = al_1 + bm_1 + cn_1$$

$$\ln\gamma_2 = al_2 + bm_2 + cm_2 \qquad /5.2.1\text{-}1/$$

W procesie kolejnych iteracji określane są stałe a, b i c równań /5.2.1-1/, obliczane współczynniki aktywności, a następnie skład pary y i ciśnienie całkowite p, różnicę $\Delta p = p_{obl} - p_{exp}$ oraz pochodne dp/da, dp/db i dp/dc. Metodą naimniejszych kwadratów minimalizując $\sum(\Delta p)^2$ obliczane są przyrosty parametrów δa, δb i δc.

5.3. RÓWNANIA EMPIRYCZNE I PÓŁEMPIRYCZNE OPISUJĄCE NADMIAROWĄ ENTALPIĘ SWOBODNĄ I WSPÓŁCZYNNIKI AKTYWNOŚCI W ROZTWORACH DWUSKŁADNIKOWYCH.

W poprzednim paragrafie omówione zostały metody obliczania równowagi ciecz-para na podstawie niepełnych danych eksperymen-

talnych. Metody pośrednie wymagają przyjęcia konkretnej funkcji opisującej nadmiarową energię swobodną Gibbsa /współczynniki aktywności/. Odpowiedni wybór takiej funkcji dla badanego układu jest połową sukcesu w dobrym skorelowaniu danych doświadczalnych.

Przytoczymy najważniejsze, najczęściej stosowane do opisu termodynamicznego równania Margulesa[121] :

$$g^E/RT = x_1x_2(Ax_2 + Bx_1 - Cx_1x_2)$$

$$\ln\gamma_1 = x_2^2(A + 2(B-A-C)x_1 + 3Cx_1^2) \qquad /5.3-1/$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2(B + 2(A-B-C)x_2 + 3Cx_2^2) \qquad /5.3-1/$$

Van Laara[210] :

$$g^E/RT = x_1x_2 \frac{A \cdot B}{Ax_1 + Bx_2}$$

$$\ln\gamma_1 = x_2^2 \frac{A \cdot B^2}{(Ax_1 + Bx_2)^2} \qquad /5.3-2/$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2 \frac{A^2 \cdot B}{(Ax_1 + Bx_2)^2}$$

Redlicha-Kistera[164] :

$$g^E/RT = x_1x_2[A + B(x_1-x_2) + C(x_1-x_2)^2 + D(x_1-x_2)^3 + ..] \qquad /5.3-3/$$

$$\ln\gamma_1 = (A+3B+5C+7D)x_2^2 - 4(B+4C+9D)x_2^3 + 12(C+5D)x_2^4 - 32Dx_2^5$$

$$\ln\gamma_2 = (A-3B+5C-7D)x_1^2 + 4(B-4C+9D)x_1^3 + 12(C-5D)x_1^4 + 32Dx_1^5$$

Wilsona[227] :

$$g^E/RT = -x_1\ln(x_1+A_{12}x_2) - x_2\ln(A_{21}x_1 + x_2)$$

$$/5.3-4/$$

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1+A_{12}x_2) + x_2\left[\frac{A_{12}}{x_1+A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_2+A_{21}x_1}\right]$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 - A_{21}x_1) - x_1\left[\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1}\right]$$

gdzie :

$$A_{12} = \frac{v_2}{v_1}\exp\left[-\frac{g_{12} - g_{11}}{RT}\right]$$

$$A_{21} = \frac{v_1}{v_2}\exp\left[-\frac{g_{12} - g_{22}}{RT}\right] \qquad /5.3\text{-}5/$$

g_{11}, g_{22}, g_{12} - energia oddziaływania pomiędzy cząsteczką 1 i 2.

NRTL[170] :

$$g^E/RT = x_1x_2\left[\frac{r_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{r_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}}\right]$$

$$\ln\gamma_1 = x_2^2\left[\frac{r_{21}G_{21}^2}{(x_1 + x_2G_{21})^2} + \frac{r_{12}G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2}\right] \qquad /5.3\text{-}6/$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2\left[\frac{r_{12}G_{12}^2}{(x_2 + x_1G_{12})^2} + \frac{r_{21}G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2}\right]$$

gdzie :

$$r_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}\ ; \quad r_{21} = \frac{g_{12} - g_{11}}{RT} \qquad /5.3\text{-}7/$$

$$G_{12} = \exp(-lr_{12})\ ; \quad G_{21} = \exp(-lr_{21})$$

l - dla większości układów zawarte jest : $0,20 < l < 0,47$.

Abbotta - Van Nessa[1] :

$$g^E/RT = Ax_2 + Bx_1 - x_1x_2\frac{C \cdot D}{Cx_1 + Dx_2 + \eta x_1x_2}$$

$$\ln\gamma_1 = x_2^2\left[A + 2(B - A)x_1 - x_1x_2\frac{2C \cdot D}{Cx_1 + Dx_2 + \eta x_1x_2} + \right.$$

$$+\frac{C\cdot D\,(C+\eta x_2^2)\,x_1^2}{(Cx_1+Dx_2+\eta x_1x_2)^2}\Bigg] \qquad /5.3\text{-}8/$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2\Bigg[B+2(A-B)x_2 - x_1x_2\,\frac{2C\cdot D}{Cx_1+Dx_2+\eta x_1x_2} +$$

$$+\frac{C\cdot D(D+\eta x_1^2)\,x_2^2}{(Cx_1+Dx_2+\eta x_1x_2)^2}\Bigg]$$

Przedstawione równania stosowane są do termodynamicznego opisu równowagi ciecz-para. Opisują dwuskładnikowe układy roztworów lepiej lub gorzej, w zależności od składników tworzących daną mieszaninę, od istniejących w niej oddziaływań międzycząsteczkowych. Równania Margulesa /5.3-1/, Van Laara /5.3-2/, Redlicha-Kistera /5.3-3/ są powszechnie stosowane do korelacji danych doświadczalnych układów o małych odchyleniach od prawa Raoult'a, chociaż równania Margulesa[25, 216] i Redlicha-Kistera[17, 51, 72, 206] stosowane były do opisu układów asocjujących utworzonych z n-alkoholi z węglowodorami nasyconymi. Wyniki tych obliczeń nie zawsze były zadawalające.

Równania Wilsona /5.3-4/, NRTL /5.3-6/ i Abbotta - Van Nessa /5.3-8/ stosowane są do opisu układów wykazujących duże odchylenia od roztworów doskonałych. Orye[143] badając możliwości zastosowania równań Wilsona do termodynamicznego opisu równowagi ciecz-para dla różnych układów, przeprowadził obliczenia dla około 100 roztworów dwuskładnikowych stwierdzając jego większe możliwości niż równań /5.3-1/ i /5.3-2/ do korelacji mieszanin silnie nieidealnych.

Nagata[132, 134, 135] stosując zależności Wilsona, NRTL i Heila[68] wykonał obliczenia dla 155 układów dwuskładnikowych i 78 układów wieloskładnikowych w tym dużą liczbę stanowiły układy asocjujące /alkohole/. Najlepsze wyniki otrzymał dla równania Wilsona.

Nagata[132-136] szeroko stosuje zależności Wilsona do korelacji i przewidywań nadmiarowych funkcji termodynamicznych g^E, h^E, c_p^E dla układów n-alkohole + n-węglowodory, otrzymując dobre wyniki.

Równania Wilsona nie mogą być stosowane do układów o ograniczonej mieszalności, które są dobrze opisywane przez zależności NRTL. Oba równania mogą być stosowane do układów wieloskładnikowych i w szeregu pracach[74, 75, 104, 132, 143, 170] zostały użyte do korelacji i przewidywań danych równowagi ciecz-para.

Na podstawie tej krótkiej charakterystyki równań Wilsona i NRTL mogłoby się wytworzyć przekonanie, że oba te równania opisują układy asocjujące bardzo dobrze, co w istocie nie ma miejsca. Opisują je lepiej niż pierwsze trzy wymienione równania /5.3-1/, /5.3-2/ i /5.3-3/ przy dwóch parametrach dobieralnych, ale bardzo często różnice pomiędzy wartościami obliczonymi a eksperymentalnymi są zbyt duże ($\Delta p = 1 - 2$ mm Hg) i są nie do przyjęcia dla dokładnych danych doświadczalnych. Dokładne pomiary eksperymentalne wymagają lepszego opisu, nawet kosztem powiększenia liczby parametrów dobieranych. Abbott i Van Ness[1] opracowali tego typu równania /5.3-8/ -4 lub 5 parametrowe, które opisują dobrze układy asocjujące, średni błąd kwadratowy ciśnienia dla roztworu n-propanol + n-heksan w temperaturze 30°C równy jest 0,22 mm Hg, podczas gdy równanie Wilsona daje 1,02 mm Hg.

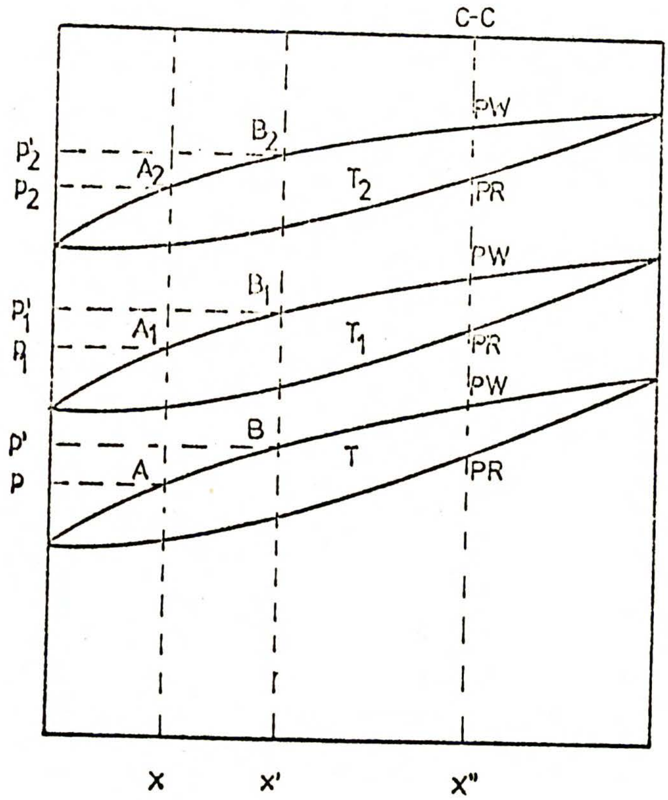
6. METODY OZNACZANIA RÓWNOWAGI FAZOWEJ CIECZ-PARA

Jedną z dróg otrzymania wielkości charakteryzujących termodynamiczne własności roztworu znajdującego się w równowadze z własną parą nasyconą jest oznaczenie parametrów T, p, x, y. Rozwinięcie się metod rachunkowych omówionych w Rozdz. 5 pozwoliło na zredukowanie wymaganej liczby mierzonych parametrów. I tak

dla warunków izotermicznych mogą być przeprowadzone pomiary obejmujące grupy parametrów T, p, x ; T, p, y ; T, x, y, a dla warunków izobarycznych p, T, x ; p, T, y ; p, x, y. Realizacja doświadczalna tych parametrów może być wykonana przy użyciu metody pomiarowej ; statycznej, dynamicznej czy chromatograficznej. Każda z tych metod ma swoje zalety, ale również ma i wady. Wybór jednej z nich uzależniony jest od zakresu badanych temperatur i ciśnień, charakteru badanego roztworu, własności czystych składników. Różne rozwiązania aparaturowe zaliczane do jednej z powyżej wymienionych metod, stosowane są do badania roztworów dwuskładnikowych jedno lub wielofazowych. Obszernie zagadnienia te omówione zostały w monografii Hali[65].

6. 1. METODA STATYCZNA

Ogólna idea pomiaru w metodzie statycznej jest następująca. Dobrze odgazowana próbka badanej substancji umieszczana jest w termostatowanym naczyniu pomiarowym. Po ustaleniu się równowagi termodynamicznej oznaczamy grupę parametrów, dla roztworów dwuskładnikowych najczęściej T, p, x. Ciecz w naczyniu pomiarowym nie znajduje się w stanie wrzenia. Zasadę metody statycznej badania równowagi ciecz-para omówimy na diagramie pokazanym na rys. 6. 1-1. Najekonomiczniej jest wykonać dla danego składu roztworu x serię pomiarów ciśnienia całkowitego w funkcji temperatury, otrzymując odpowiednio dla temperatur T, T_1, T_2 ciśnienia p, p_1 i p_2 /punkty A, A_1, A_2/. Następnie zmieniając skład roztworu na x' oznaczamy nowe wartości ciśnień p', p'_1, p'_2 /punkty B, B_1 B_2/. Metodyka taka pozwala na wykonanie szeregu pomiarów zależności p = f(T) dla ustalonego x.



Rys. 6.1-1 Dia ram równowagi ciecz-para,
PR - punkt rosy, PW - punkt wrzenia.

W najnowszych rozwiązaniach aparaturowych umożliwiających pomiary o dużej dokładności roztwór o określonym składzie sporządzony jest syntetycznie z naważek czystych, odgazowanych substancji, przechowywanych w specjalnie skonstruowanych ampułkach.

Inną wersją metody statycznej jest pomiar oparty na oznaczaniu punktów rosy PR i wrzenia PW przy znanej objętości i stałym składzie układu. Posuwając się wzdłuż linii C-C /rys. 6.1-1/ dla danego składu roztworu dwuskładnikowego oznaczamy punkt rosy PR i punkt wrzenia PW dla poszczególnych temperatur T, T_1, T_2. W oparciu o tę zasadę pomiaru Kręglewski i Zawisza[97] zbudowali aparaturę do pomiaru p, V, T.

Zasadniczymi zaletami przedstawionych powyżej dwóch wersji metod statycznych jest mała objętość próbki wymagana do pomiaru,

możliwość stosowania w szerokim zakresie temperatur i ciśnień. Obie wersje umożliwiają wykonanie pomiarów w szeregu temperatur dla jednego przygotowanego składu roztworu, co znacznie ułatwia i przyspiesza wykonanie eksperymentu. Metody statyczne charakteryzuje dobre ustalanie się równowagi termodynamicznej.

Do niedogodności metod statycznych należy zaliczyć ich dużą czułość na zanieczyszczenia, zwłaszcza na obecność rozpuszczonych gazów obojętnych, co pociąga za sobą konieczność stosowania specjalnych układów umożliwiających odgazowanie i wprowadzenie próbek do aparatury. Wymagają stosowania precyzyjnych termostatów o stabilności temperatury 0,001°C, jak również odpowiednich manometrów zerowych i absolutnych. Niewątpliwie ujemną cechą metod statycznych jest stosunkowo długi czas osiągania stanu równowagi termodynamicznej. Pomimo tych niedogodności metoda statyczna w ostatnich latach zyskuje coraz więcej zwolenników. Jest powszechnie stosowana w pomiarach wysokociśnieniowych. Jest również niezastąpiona w przypadku oznaczania równowagi ciecz-para układów złożonych z substancji o dużej różnicy prężności par czystych składników.

6. 1. 1. ROZWIĄZANIA APARATUROWE W METODZIE STATYCZNEJ BADANIA RÓWNOWAGI CIECZ - PARA

W ostatnich piętnastu latach opisano w literaturze szereg rozwiązań aparaturowych do izotermicznego badania równowagi ciecz-para metodą statyczną w zakresie ciśnień do 1 atm. Wszystkie poniżej omówione rozwiązania konstrukcyjne łączy wspólna cecha - pomiar parametrów T, p, x. Nie wykonuje się pomiaru składu pary znajdującej się w równowadze z badaną cieczą.

Przegląd aparatów rozpoczniemy od klasycznej pracy McGlashana i Williamsona[125], którzy zbudowali aparat statyczny wysokiej dokładności do badania równowagi ciecz-para. W aparacie tym przebadali układ n-heksan + n-heksadekan w całym zakresie stężeń, w przedziale temperatur 20-60°C i ciśnieniu do 1 atm. W swoich pomiarach osiągnęli stabilizację temperatury ± 0,001°C, dokładność pomiaru ciśnienia oszacowali na ± 0,005 mm Hg dla ciśnień mniejszych od 80 mm Hg i ± 0,01 mm Hg dla ciśnień większych od 80 mm Hg. Skład cieczy wyliczali z naważek uwzględniając poprawkę na ilość odparowanego heksanu do przestrzeni parowej. Aparat skonstruowany był tak, że naczynie pomiarowe zawierające badany roztwór połączone było z manometrem "odcinającym" i razem umieszczone w termostacie. Całkowite ciśnienia nad roztworem do 80 mm Hg mierzyli manometrem "odcinającym", do ciśnień większych stosowali dodatkowo drugi manometr umożliwiający pomiar do 760 mm Hg. Autorzy zastosowali oryginalne rozwiązanie naczynia pomiarowego oraz układu do wdestylowywania substancji lotnej. n-Heksan wdestylowywali z ampułek do naczynia pomiarowego "drogą" przez manometr "odcinający" po uprzednim wypuszczeniu z niego rtęci do zbiorniczka zapasowego.

Gomez-Ibanez i Shieh[60] zbudowali aparaturę opartą w swej idei na aparacie McGlashana i Williamsona. Zmodyfikowali układ do wdestylowywania substancji lotnej i naczynie pomiarowe. Zbadali równowagę ciecz-para układu cykloheksan + heksadekan w zakresie temperatur 20-40°C i ciśnienia do 1 atm. W pomiarach tych uzyskali odtwarzalność ciśnienia ± 0,02 mm Hg, stabilność temperatury mieli w granicach ± 0,005°C.

Marsh[122] wzorując się na pracach Baxendalea i wsp.[12], Everetta i Denneya[44] oraz McGlashana i Williamsona[125] zbudował aparat statyczny, którego zasadnicza różnica od przedstawionych poprzednio jest w konstrukcji manometru rtęciowego. Marsh zastosował jeden manometr umieszczony razem z naczyniem pomiarowym

w termostacie. Zastosowanie jednego manometru o stosunkowo dużych wymiarach wymagało skonstruowania odpowiednio wysokiego termostatu, w którym stabilność temperatury byłaby rzędu 0,001°C. Zbudowany przez Marsha aparat pozwalał na badanie równowagi ciecz-para w przedziale temperatur 25-60°C i ciśnień do 1 atm z odtwarzalnością ± 0,01 mm Hg. Sposób przyrządzania mieszaniny podobnie jak u McGlashana i Williamsona.

Przedstawione powyżej trzy aparaty statyczne do badania równowagi ciecz-para charakteryzują się następującymi cechami wspólnymi. Substancja badana - roztwór odcinana jest od pozostałej części układu manometrem rtęciowym termostatowanym razem z naczyniem pomiarowym. Druga istotna cecha, to sposób przyrządzania mieszaniny. Substancja lotna jest wdestylowywana do naczynia pomiarowego przez manometr "odcinający" po uprzednim wypuszczeniu z niego rtęci do zbiorniczka zapasowego. Naczynie pomiarowe, w którym znajduje się badany roztwór nie ma więc żadnego połączenia z innymi częściami aparatury poza manometrem. Rozwiązanie takie gwarantuje dobre zamknięcie /szczelność/ badanego roztworu w naczyniu pomiarowym.

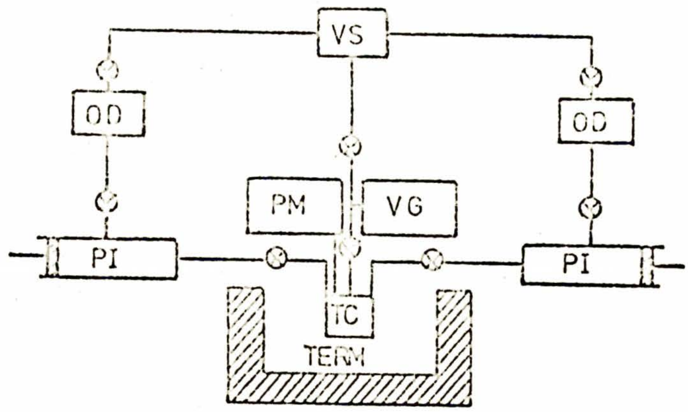
Harris i Prausnitz[66] modyfikując wersję Hermsena i Prausnitza[69] zbudowali aparat statyczny, w którym manometr "odcinający" jest rtęciowym manometrem zerowym. Manometr zerowy połączony z naczyniem pomiarowym umieszczony jest w termostacie. Naczynie pomiarowe ma dodatkowe połączenie odcinane zaworem przez które wdestylowywany jest drugi składnik w celu sporządzenia mieszaniny dwuskładnikowej. Do pomiaru ciśnienia autorzy zastosowali kwarcową rurkę Bourdona firmy Texas Instruments. Aparat był przystosowany do zakresu temperatur 0-70°C przy stabilizacji ± 0,01°C oraz ciśnienia do 1 atm. z odtwarzalnością ± 0,04 mm Hg.

Drugą grupę aparatów, w której inaczej rozwiązano manometr zerowy reprezentuje aparat opisany przez Scatcharda, Wilsona i Satkiewicza[181]. W aparacie tym manometr zerowy stanowi specjal-

nie skonstruowany mieszek wykonany z brązu o średnicy 2 cali i długości 2 cali. Zmiana długości mieszka o 1 mm występowała przy różnicy ciśnień 14 mm Hg. Podłużne zmiany mieszka przenoszone były przez specjalną konstrukcję do puszki, na osi której przyczepione było lusterko. Odchylenia od zera kontrolowane były układem optycznym. Reprodukcja mierzonego ciśnienia była rzędu 0,01 mm Hg. Zasadniczą wadą tego rozwiązania była niestałość punktu zerowego manometru mieszkowego, co wymagało cechowania go przed każdym pomiarem ciśnienia. To z kolei zmusiło autorów do zastosowania dodatkowego naczynia pomiarowego umożliwiającego przeprowadzenie cechowania, równocześnie znacznie komplikując pomiar. Aparatura przystosowana była do badania równowagi ciecz-para w zakresie temperatur - 10 - 120°C przy stabilizacji $\pm$ 0,01^{o}C.

Aparaturę różniącą się znacznie w swojej konstrukcji od dotychczas omówionych przedstawili Gibbs i Van Ness[53]. Schematyczny diagram aparatury pokazano na rys. 6.1.1-1. Naczynie pomiarowe TC umieszczone w termostacie połączone jest poprzez zawory z dwoma tłokowymi wtryskiwaczami /piston injector/ PI firmy Ruska Instrument Corp Model 2200 o pojemności 100 cm^3, miernikiem ciśnienia - kwarcową rurką Bourdona PM /Texas Instrument Co./, miernikiem próżni VG i układem próżniowym VS.

Zastosowanie tłokowych wtryskiwaczy do przyrządzania roztworu dwuskładnikowego, pozwoliło na wyznaczenie jego składu z błędem 0,0005 w ułamku molowym. W przypadku prowadzenia pomiarów w temperaturach wyższych od 49°C, pomiędzy naczynie pomiarowe i miernik ciśnienia wmontowywany był zerowy manometr Ruska. Tak skonstruowana aparatura pozwoliła autorom na szybkie wykonywanie pomiarów równowagi ciecz-para.



Rys. 6.1.1-1 Schematyczny diagram aparatu R.E. Gibbsa i H.C. Van Nessa[53].

6.2. METODY DYNAMICZNE

Metody dynamiczne charakteryzuje wspólna cecha - ciecz w aparacie równowagowym podczas oznaczania parametrów równowagi jest w stanie wrzenia. Metody te są bardziej zróżnicowane i ze względu na sposób prowadzenia doświadczenia dzielone są na destylacyjne, recyrkulacyjne z obiegiem fazy parowej i z obiegiem obu faz oraz przepływowe.

Najstarszą ze stosowanych metod dynamicznych badania równowagi ciecz-para jest metoda destylacyjna. Metodę tą stosował w swoich pionierskich pracach oznaczania równowagi ciecz-para Zawidzki[232].

Typowym przedstawicielem aparatów recyrkulacyjnych z obiegiem fazy parowej jest aparat Othmera[144] zbudowany w 1928 roku, a następnie wielokrotnie modyfikowany. Aparaty wykorzystujące w swojej pracy obieg obu faz opierają się na zastosowaniu pompki Cottrella[29]. Do grupy tych aparatów zaliczany jest ebuliometr Świętosławskiego[199] z późniejszymi modyfikacjami.

Metoda przepływowa stosowana jest przeważnie w przypadku ograniczonej mieszalności fazy ciekłej, dla układów, w których biegnie reakcja chemiczna, lub gdy związki tworzące dany układ są nietrwałe. Stosowana jest więc tam gdzie aparaty recyrkulacyjne zawodzą. Świętosławski[200] jako jeden z pierwszych zbudował przyrząd przepływowy wykorzystujący zasadę pompki Cottrella.

Szczegółowy opis metod dynamicznych, zasadę działania i budowę poszczególnych aparatów opisuje Hala[65].

6. 3. METODA CHROMATOGRAFICZNA

Metoda oznaczania równowagi ciecz-para wykorzystująca zasady chromatografii gazowej jest historycznie najmłodsza. Rozwój i udoskonalenie chromatografii gazowej, szybkość otrzymywania wyników były inspiratorem zastosowania jej do badania termodynamicznych własności roztworów. Metoda ta stosowana jest do badania układów utworzonych z lotnej substancji rozpuszczonej w nielotnym rozpuszczalniku. Metoda chromatograficzna zyskuje sobie coraz więcej zwolenników. Szczegóły dotyczące powyższej metody znajdziemy w szeregu opracowaniach literaturowych[54, 88, 110]. Intencją autora było jedynie zasygnalizowanie istnienia jej pośród szeroko stosowanych metod dynamicznych i statycznych.

7. PRZEGLĄD PRAC EKSPERYMENTALNYCH RÓWNOWAGI CIECZ-PARA UKŁADÓW n-ALKOHOLE + n-ALKANY

W tab. 7.-1 zestawiono opublikowane prace eksperymetalne równowagi ciecz-para układów dwuskładnikowych utworzonych z n-alkoholi z n-węglowodorami nasyconymi.

Tabela 7. - 1 Równowaga ciecz-para w układach n-alkohole + n-alkany

U k ł a d	Warunki pomiaru		Literatura
	izotermiczne t [°C]	izobaryczne p [mm Hg]	
1	2	3	4
METANOL +			
metan	18, 25, 37		103
etan	25		58
	-40 - 100		113
propan	0 - 50		95
	19, 9		130
butan	0 - 50		95
	120-280°F		147
pentan		750	202
heksan	35-75		228, 229
	43, 8		182
	45		45
		760	220
heptan	59	760	14
		760	14, 233
oktan		760	233
nonan		760	233
dekan		760	223, 142
undekan		760	233
heksadekan	25, 35, 45		209
ETANOL +			
metan	18, 25, 37		103
	25		50
etan	25		58
propan	19, 9		130
	0 - 50		94

1	2	3	4
butan	0 - 50		94
pentan	PR. PW.		123
heksan	25		188
	35, 45, 55		101
	50		35
	55		72, 101
	60		111
		760	101, 179, 186
heptan	30		53, 46, 106, 191, 213
	40		36, 162
	60		36
	50, 70		191
	70, 80, 90		159
		760	81, 157; 159
		180, 400	81, 138
oktan	45, 55, 65, 75		17
dekan		760	41
PROPANOL - 1 +			
metan			90
etan	25		58
propan	19, 9		130
heksan	45		21
	50		37
		760	152
heptan	30, 40, 50, 60		212
	60		37
	75		51, 107
		760	64
dekan	90		162
n-BUTANOL-1 +			
metan			90
etan	25		58
propan	19, 9		130

1	2	3	4
heksan	25		187
heptan	50		191
		684	218
		760	73,89
		1445,2205 2965,3725	219
oktan		760	89
nonan		760	89
dekan	100		107
n-PENTANOL-1 +			
etan	25		58
heksan	30		25
heptan	90, 100		206
oktan	90, 100		206
dekan	90, 100		206
n-HEKSANOL-1 +			
heksan		760	161
heptan		760	161
n-HEPTANOL-1 +			
dekan		20, 102	30
n-OKTANOL-1 +			
heptan	20,40		52

Z powyższego zestawienia widać, że większość prac doświadczalnych dotyczy układów utworzonych z pięciu pierwszych alkoholi, a roztwory powstałe z nich przebadane zostały w bardzo wąskim zakresie temperatur i ciśnienia, przeważnie w jednej temperaturze lub jednym ciśnieniu. Wyjątek stanowią tu układy : metanol + n-heksadekan /25-45°C/ etanol + n-heksan /25-60°C/, etanol + n-heptan /30-90°C/ i etanol + n-oktan /45-70°C/. Największą liczbę prac - jedenaście wykonano dla układu etanol + n-heptan. Alkohole o dłuższym łańcuchu cieszyły się mniejszym powodzeniem wśród badaczy - wykonano zaledwie pomiary dla czterech układów. Poza pracami z grupy Van Nessa[212, 213, 53] większość prac zestawionych w tab.7-1 charakteryzuje mała precyzja pomiarów parametrów T, p, x, y i przydatność takich wyników do interpretacji termodynamicznej przebadanych układów zasocjowanych jest problematyczna.

8. METODY BADANIA ASOCJACJI ALKOHOLI

Występowanie wiązania wodorowego w układach zasocjowanych pozwala na korzystanie w badaniach asocjacji z pomiarów różnych wielkości fizycznych. Pełny obraz tego zjawiska otrzymujemy stosując różne metody badawcze. Pimentel i McClellan[149] podają obszerny przegląd badań opartych na różnych metodach.

Przytoczymy tu prace dotyczące zawężonego wycinka asocjacji jakim jest asocjacja n-alkoholi w rozpuszczalnikach obojętnych - n-węglowodorach nasyconych. Pomiar prężności pary nad roztworem jest jednym ze źródeł informacji na temat asocjacji. W poprzednim rozdziale przedstawiono prace z tego zakresu. Inne ważniejsze metody badania asocjacji to pomiary :

- ciepła mieszania roztworów w całym zakresie stężeń
- ciepła mieszania roztworów granicznie rozcieńczonych
- nadmiarowego ciepła właściwego
- nadmiaru objętości
- absorpcji w podczerwieni
- jądrowego rezonansu magnetycznego
- polaryzacji dielektrycznej
- nasycenia dielektrycznego.

Ciepło miszania roztworów w całym zakresie stężeń dla układów n-alkohole + n-alkany zostało zmierzone w szerokiej gamie zarówno n-alkoholi jak i n-węglowodorów nasyconych, ale w stosunkowo wąskim przedziale temperatur. Ciepło mieszania było badane przez wielu autorów[40, 145, 132, 20, 176, 177, 212, 213, 160, 21, 61, 203] Brown, Fock i Smith[20] zmierzyli ciepło mieszania układu n-heksanol-1 + n-heksan w temperaturach 25, 35, 45°C. Ciepło mieszania w roztworach granicznie rozcieńczonych badali[230, 197, 231] a nadmiarowe ciepło właściwe[87, 165, 167, 22, 80, 79]. Szczegółowy przegląd prac dotyczący powyższych metod badań, obejmujący układy i warunki pomiarowe można będzie znaleźć w pracy[79]. Nadmiar objętości interesującej nas grupy układów zmierzyli[192, 86, 108, 212, 213, 21, 93, 34]. Pełny przegląd pomiarów nadmiaru objętości podali Koźdań[193] i Batino[11].

Konopka[91, 92] wykonał pomiary absorpcji w podczerwieni dla układu n-heksanol-1 + n-heksan w temperaturze 35°C, inne układy badali[217, 214, 47, 175]. Smith i Brown[190] zmierzyli jądrowy rezonans magnetyczny w temperaturze 30°C dla dziewięciu układów zawierających alkohole od metanolu do n-undekanolu.

Ostatnie dwie metody wykorzystują w swoich pomiarach zjawiska dielektryczne. Małecki[117-120] badał układ n-heksanol-1 + n-heksan wykonując pomiary polaryzacji dielektrycznej[118] i nasycenia dielektrycznego[117]. Krupkowski[98-100] wykonał takie same pomiary dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan. Obszerny przegląd literatury pomiarów dielektrycznych i spektroskopowych zawiera praca Wacławka[221].

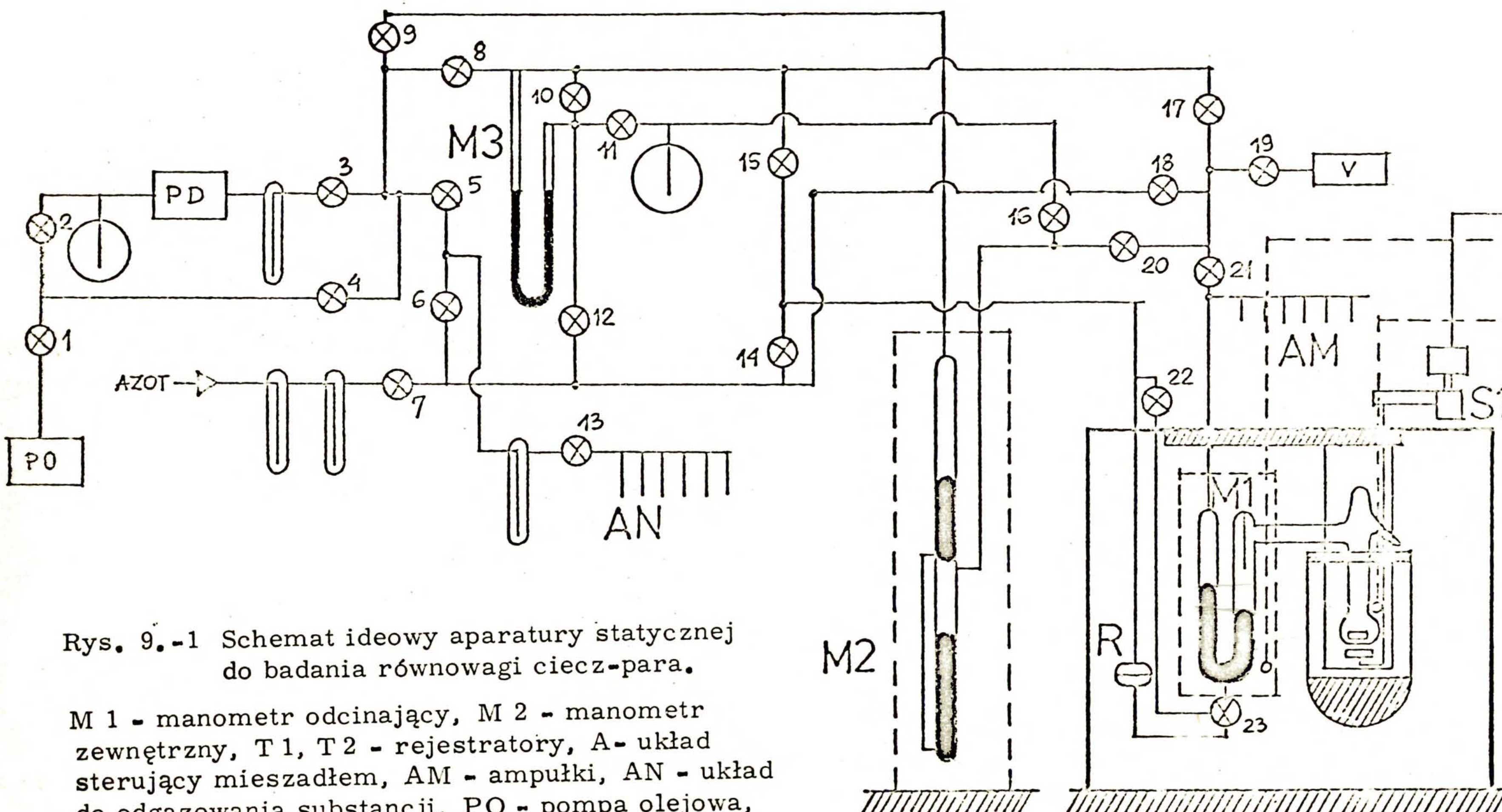
9. APARATURA DO BADANIA RÓWNOWAGI CIECZ-PARA METODĄ STATYCZNĄ

Ogólną zasadę wykonania pomiaru metodą statyczną omówiono w § 6.1 zwracając uwagę na jej zalety i wady. W § 6.1.1 przedstawiono główne rozwiązania aparatów statycznych z ostatniego piętnastolecia realizujących zestaw parametrów T, p, x dla układów dwuskładnikowych.

Jednym z celów niniejszej pracy było zaprojektowanie i zbudowanie aparatury statycznej do badania równowagi ciecz-para układów dwuskładnikowych w zakresie ciśnienia do 1 atm. i temperatury do około 100 - 120°C, pozwalającej na osiągnięcie względnie dobrej precyzji pomiarów. Przystępując do projektowania aparatury przeprowadzono analizę dokładności pomiaru każdego z powyższych parametrów. I tak wstępne obliczenia zmiany prężności pary czystego n-heksanu z temperaturą wykazały, że wymagana jest stabilność temperatury w granicach 0,001°C przy założonym odczycie ciśnienia z dokładnością do 0,01 mm Hg. Dokładność oznaczenia składu roztworu dwuskładnikowego w przyjętej metodzie syntetycznego przygotowania roztworu /z naważek/ zależy od wielu czynników, które będą dokładnie omówione w § 9.6.3.

Na podstawie analizy literatury oraz po uwzględnieniu możliwości wykonania /które eliminowało niektóre rozwiązania - technologicznie niedostępne/ zdecydowano się na realizację aparatu, którego wzorem była praca McGlashana i Williamsona[125]. Po wprowadzeniu szeregu modyfikacji schemat ideowy zbudowanej aparatury statycznej do badania równowagi ciecz-para układów dwuskładnikowych pokazano na rys. 9.-1. Zasadnicze elementy składowe aparatury to :

- termostat
- naczynie pomiarowe i ampułki
- układ pomiarowy ciśnienia
- układ do odgazowywania substancji
- układ próżniowo-azotowy.



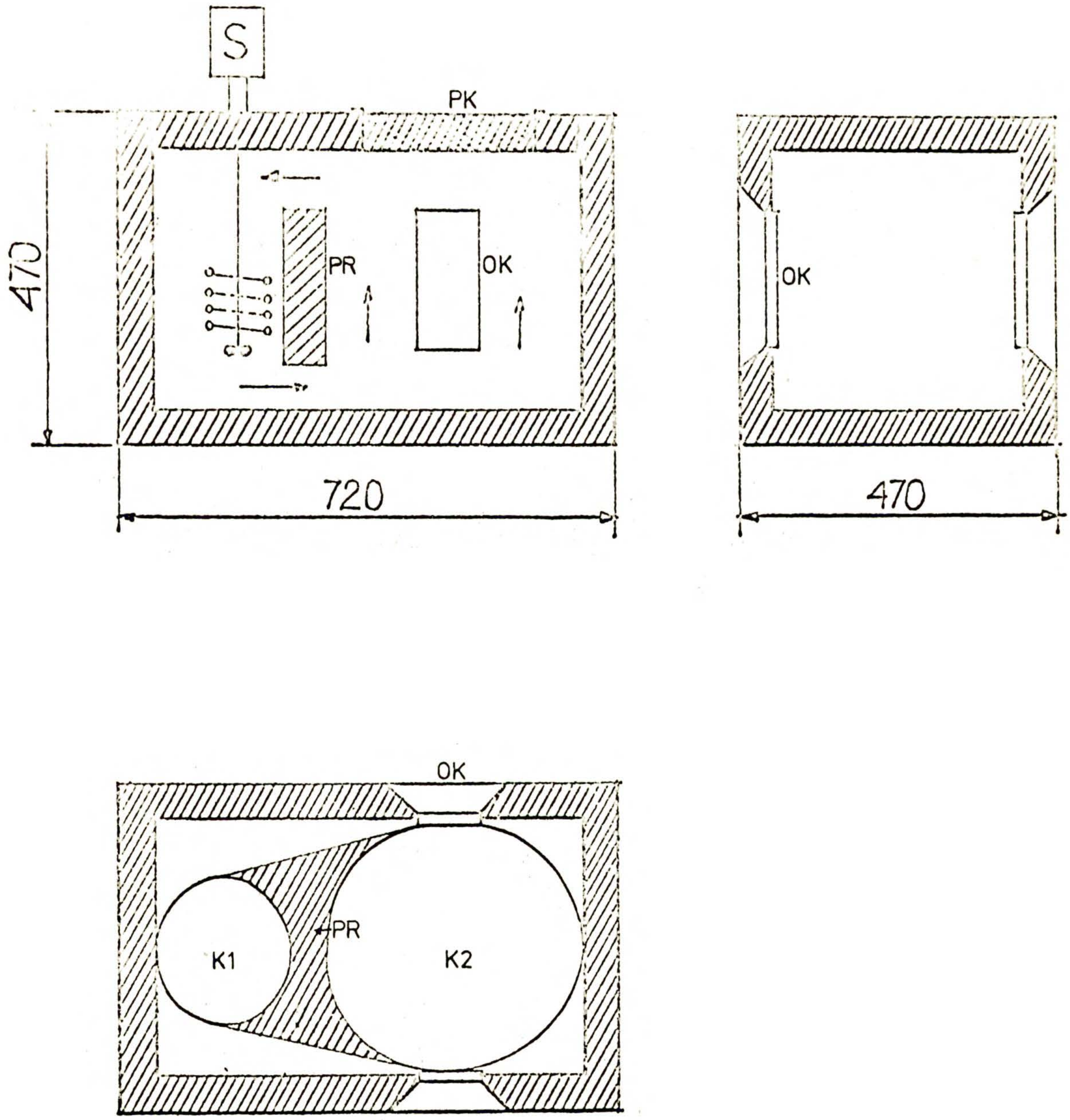
Rys. 9.-1 Schemat ideowy aparatury statycznej do badania równowagi ciecz-para.

M 1 - manometr odcinający, M 2 - manometr zewnętrzny, T 1, T 2 - rejestratory, A - układ sterujący mieszadłem, AM - ampułki, AN - układ do odgazowania substancji, PO - pompa olejowa, PD - pompa dyfuzyjna, V - mierniki próżni.

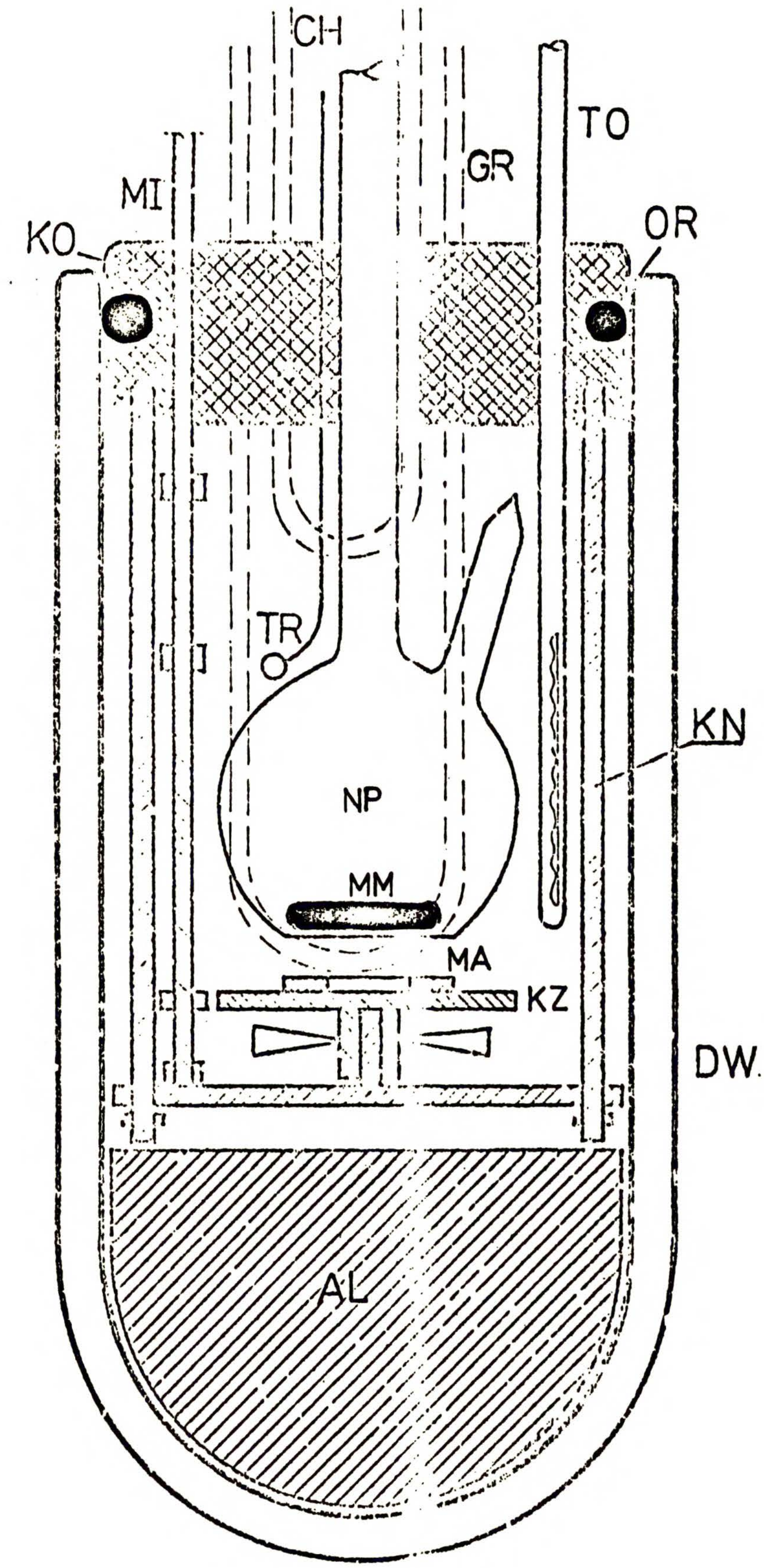
9. 1. TERMOSTAT

W celu zapewnienia stabilności temperatury w granicach 0,001°C w zakresie temperatur 20 - 100°C zbudowano termostat olejowy o podwójnym stopniu termostatowania. Cieczą termostatującą ze względu na zakres badanych temperatur był olej silikonowy o lepkości 50 cP. Termostatowanie wstępne w granicach ± 0,003°C zapewniał termostat "zewnętrzny" o pojemności około 35 litrów, którego kształt i podstawowe wymiary pokazano na rys. 9.1 - 1. Przegroda PR dzieliła wnętrze termostatu na dwie komory K1 i K2. W komorze K1 umieszczono chłodnicę, dwie grzałki o regulowanej mocy od 0 - 1200 W zasilane prądem stabilizowanym, oraz mieszadło o szybkości obrotów 1400 obr./min nadające olejowi kierunek przepływu pokazany na rysunku. W komorze K1 umieszczono w pobliżu grzałek termometr kontaktowy regulujący pracę jednej z nich. Termostat otoczono izolacją o grubości 50 mm wykonaną z płyt marenitowych oraz waty szklanej wypełniającej nieregularne przestrzenie. W ścianach bocznych komory K2 usytuowano dwa okienka OK o wymiarach 100 x 200 umożliwiające obserwację jej wnętrza. Szyby w okienkach wykonano ze szkła optycznie płaskiego.

Drugi stopień termostatowania uzyskano przez umieszczenie wewnątrz komory K2 "termostatu wewnętrznego", który stanowiło zapowietrzone /brak próżni/ szklane naczynie Dewara DW o objętości jednego litra. Termostat wewnętrzny razem z wyposażeniem pokazano na rys. 9.1-2. Korek z tekstolitu KO przymocowany do pokrywy termostatu zewnętrznego PK /rys. 9.1-1/ stanowił płytę nośną, do której podwieszono konstrukcje nośną KN układu mieszania. Mieszadło MI o skokowej regulacji obrotów /480, 240, 120/ umożliwiało mieszanie oleju silikonowego znajdującego się w dewarze DW, oraz poprzez zespół kółek zębatych KZ i magnesu MA, mieszanie mieszadełkiem magnetycznym MM roztworu znajdującego się w naczyniu po-



Rys. 9.1 - 1   Termostat



Rys. 9.1-2 Termostat "wewnętrzny".

DW - naczynie Dewara /zapowietrzone/, MI - mieszadło, CH - chłodnica, GR - grzałka, TO - termometr oporowy, OR - O' ring, KO - korek z tekstolitu, TR - termistor, NP - naczynie pomiarowe, MM - mieszadło magnetyczne, MA-magnes, KZ - kółka zębate, AL - blok aluminiowy.

miarowym NP. Silnik napędzający mieszadło MI wyposażono w elektroniczny układ programowania czasu mieszania i czasu przerwy pracy mieszadła, w zakresie : czas mieszania 0-40 sek, czas przerwy 0 - 3 min. Badany roztwór w naczyńku pomiarowym po osiągnięciu temperatury równowagi mieszano przez okres 8 - 10 sek, po czym następowała przerwa w mieszaniu na około 2,5 min.

Dla przyspieszenia biegu temperatury wewnątrz termostatu wewnętrznego DW, zainstalowano grzałkę GR o regulowanej mocy od 0 - 100 W, którą włączano w początkowym okresie termostatowania. W dolnej części naczynia DW umieszczono blok aluminiowy AL celem wyeliminowania martwych przestrzeni - ewentualnych gradientów temperatury. Termostat wewnętrzny wyposażono w małą chłodnicę wodną CH stosowaną do chłodzenia oleju w DW po zakończeniu pomiaru prężności pary. Postępowanie takie zabezpieczało przed ewentualną destylacją badanej substancji do przestrzeni nad rtęcią w prawym ramieniu manometru M 1.

Pomiar temperatury wykonywano termometrem oporowym TO umieszczonym obok naczyńka pomiarowego /szczegóły § 9.6 - 1/. Dla kontroli różnicy temperatur oleju w naczyniu DW i termostacie zewnętrznym /komora K2/, w którym termostatowano manometr odcinający M 1 /rys. 9 - 1/ zainstalowano termostos /20 termopar/ miedź - konstantal, obserwując powstającą siłę elektromotoryczną galwanometrem typu MG 1.

Temperaturę w termostacie zewnętrznym sterowano układem grzałka - autotransformator - termometr kontaktowy - przekaźnik tranzystorowy. Układ ten zapewniał stabilność temperatury w przedziale $\pm$ 0,003°C rejestrowaną poprzez termistor Philipsa o oporze 150 Ω /w temperaturze 25°C/ kompensatorem typu eKN p/NRD/ o zakresie 1 mV /temp. T_1 rys. 9 - 1/. Naczynie DW o podwójnych szklanych ściankach wytłumiało amplitudę wahań temperatury termostatu zewnętrznego, gwarantując stabilność temperatury

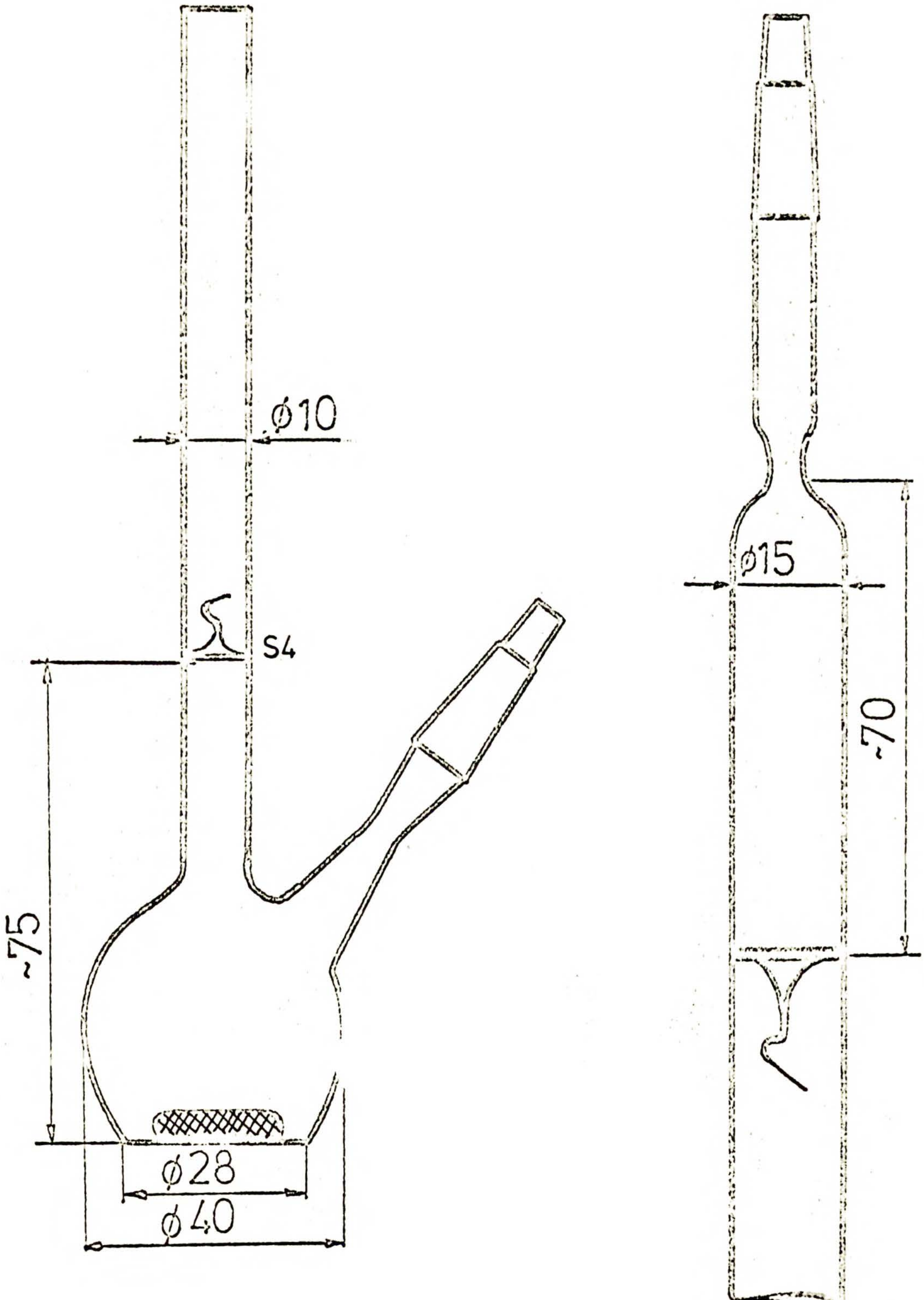
lepszą niż 0,001^{o}C rejestrowaną poprzez termistor rejestratorem typu EZ10 o zakresie 0 - 100 µV. /temp. T_2 rys. 9 - 1/.

Pokrywę termostatu PK /rys. 9.1-1/, do której podwieszony był manometr M 1 i termostat wewnętrzny z naczyniem pomiarowym umocowano na stałe do konstrukcji podnośnika. Podnośnik umożliwiał opuszczanie i podnoszenie termostatu w zakresie jednego metra. Po opuszczeniu termostatu otrzymywano swobodny dostęp do manometru M1, naczynia DW, a więc i do naczynia pomiarowego.

Pracę termostatu przebadano w długich okresach czasu - 12 godz. stwierdzając dobrą stabilność temperatury. Do odtwarzania kolejnych żądanych temperatur stosowano dla każdej z nich oddzielny termometr kontaktowy o zakresie 20 - 30°C. W temperaturach do 45°C stosowano chłodzenie termostatu zewnętrznego wodą o temperaturze niższej o 1 - 1,5^{o}C od temperatury pracy termostatu. Wodę chłodzącą termostatowano w termostacie U 10 /NRD/ z dokładnością $\pm$ 0,1^{o}C.

9. 2. NACZYNIE POMIAROWE I AMPUŁKI

Naczynie pomiarowe, w którym umieszczano badany roztwór lub substancję czystą wykonano ze szkła pyreksowego o kształcie i wymiarach pokazanych na rys. 9.2-1. Wewnątrz naczynia pomiarowego umieszczono mieszadełko magnetyczne umożliwiające poprzez mieszadło M I /rys. 9.1-2/ kontrolowane w czasie mieszanie roztworu, a tym samym przyspieszenie osiągnięcia temperatury równowagowej jak i samej równowagi termodynamicznej. Objętość naczyńka pomiarowego od zatopienia S 4 do przewężenia szyjki przy szlifie wyznaczano z dokładnością do 0,01 cm^3 poprzez skalowanie wodą destylowaną. Objętość ta wymagana była do uwzględnienia poprawki na wypór powietrza w trakcie ważenia oraz jako element składowy objętości pary nad roztworem.



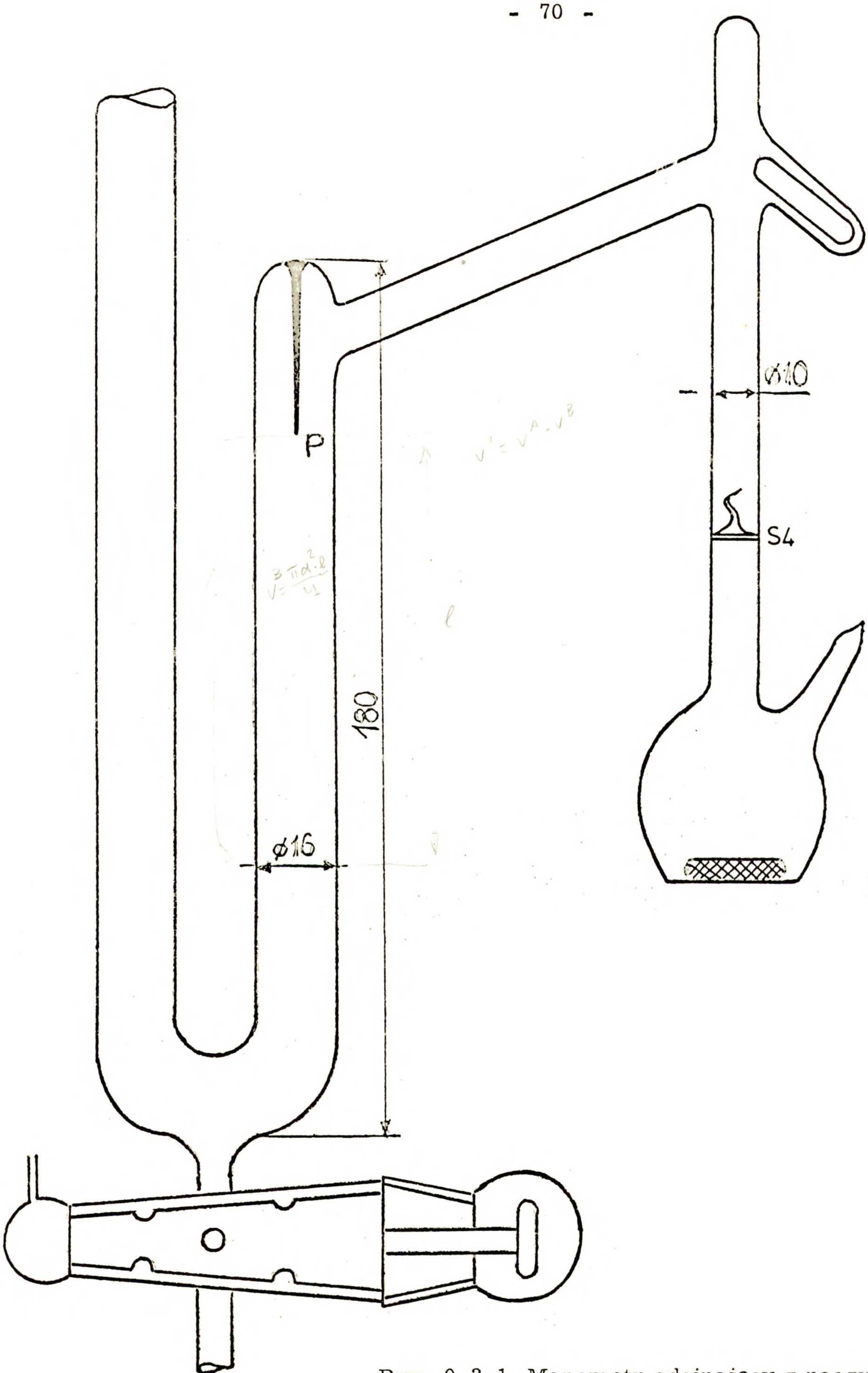
Rys. 9.2 - 1 Naczynie pomiarowe i ampułka.

Naczyńko pomiarowe napełniano czystą odgazowaną substancją podłączając je do układu do odgazowywania badanych składników. Do naczyńka pomiarowego wdestylowywano substancje mniej lotne n-heksanol, n-dodekanol, n-heksadekan.

Ampułki o kształcie i wymiarach pokazanych na rys. 9.2-1 stosowano do przygotowania odpowiedniej ilości czystego odgazowanego n-heksanu. Objętość ampułek konieczną do uwzględnienia poprawki na wypór powietrza w trakcie ważenia wyznaczano podobnie jak w przypadku naczynia pomiarowego. Ampułki napełniano n-heksanem podłączając je do układu do odgazowywania substancji /rys. 9.4-1/.

9. 3. UKŁAD POMIAROWY CIŚNIENIA

Układ pomiarowy ciśnienia stanowiły dwa manometry rtęciowe M 1 i M 2 rys. 9.-1. Konstrukcję oraz podstawowe wymiary manometru M 1 pokazano na rys. 9.3.-1. Manometr M 1 nazywany jest też manometrem "odcinającym" - połączony jest bezpośrednio z naczyniem pomiarowym oddzielając umieszczony w nim badany roztwór od pozostałej części aparatury. Manometr odcinający M 1 wykonano w kształcie u-rurki z kalibrowanej rury ze szkła pyreksowego o średnicy 16 mm. Górna część prawego ramienia manometru M 1 zakończona jest szklaną bagietką, tworząc stały punkt odniesienia P, umożliwiający po zastosowaniu prawa Boyle'a-Mariotte'a, wyznaczenie objętości od zatopienia S 4 naczyńka pomiarowego do poziomu punktu stałego P w prawym ramieniu manometru M 1, która jest częścią składową ogólnej objętości fazy parowej. W dolnej części manometru przylutowany jest kran o specjalnej konstrukcji zapewniającej utrzymanie wymaganej próżni w badanym zakresie temperatur, oraz przepływ rtęci z manometru do zbiorniczka rezerwowego R /rys. 9.-1/.



Rys. 9.3-1 Manometr odcinający z naczyniem pomiarowym.

Pokazany kran na rys. 9.3-1 wykonano ze szkła pyreksowego. Trzpień wewnętrzny podzielony jest na trzy części oddzielone wyżłobieniami, przy czym w celu wyeliminowania zabrudzenia przepływającej rtęci część środkowa kranu była nie smarowana. Ponieważ manometr M 1 połączony z naczyńkiem pomiarowym umieszczony był w termostacie /rys. 9.-1/, w środowisku oleju silikonowego, dla zabezpieczenia się przed wypełzaniem oleju poprzez szlif /zjawisko takie było obserwowane/ kran zamykany był kapturkiem. Wytwarzające się małe nadciśnienie pod kapturkiem zabezpieczało szlif utrzymujący próżnię przed działaniem oleju silikonowego. Konstrukcja kranu zapewniała dobrą jego pracę w badanym przedziale temperatur 20 - 100°C. W części łączącej prawe ramię manometru odcinającego z naczyńkiem pomiarowym /rys. 9.3-1/ usytuowana jest "kieszeń" na magnetyczny zbijak, którym tłuczono zatopienie S 4.

Wiązki światła o szerokości 1 mm wycinane ze źródeł światła umieszczonych bezpośrednio za ramionami manometru, oświetlały meniski rtęci w trakcie odczytu ich poziomów katetometrem. Manometr M 1 umożliwiał pomiar ciśnienia do około 100 mm Hg. Ciśnienia większe od tej wartości mierzono stosując manometr odcinający M 1 i manometr zewnętrzny M 2 rys. 9.-1.

Manometr zewnętrzny M 2 wykonano z kalibrowanej rury szklanej o średnicy wewnętrznej 22 mm. Oba ramiona manometru ustawione są w jednej linii /jedno nad drugim/. Konstrukcja taka eliminuje wykonywanie obrotu lunetą katetometru w trakcie odczytywania poziomów rtęci. Z drugiej strony, konstrukcja tego typu utrudnia sprawdzenie poziomów zerowych manometru. Manometr M 2 umieszczono w nieregulowanym termostacie powietrznym z szybą optycznie płaską w przedniej ścianie.

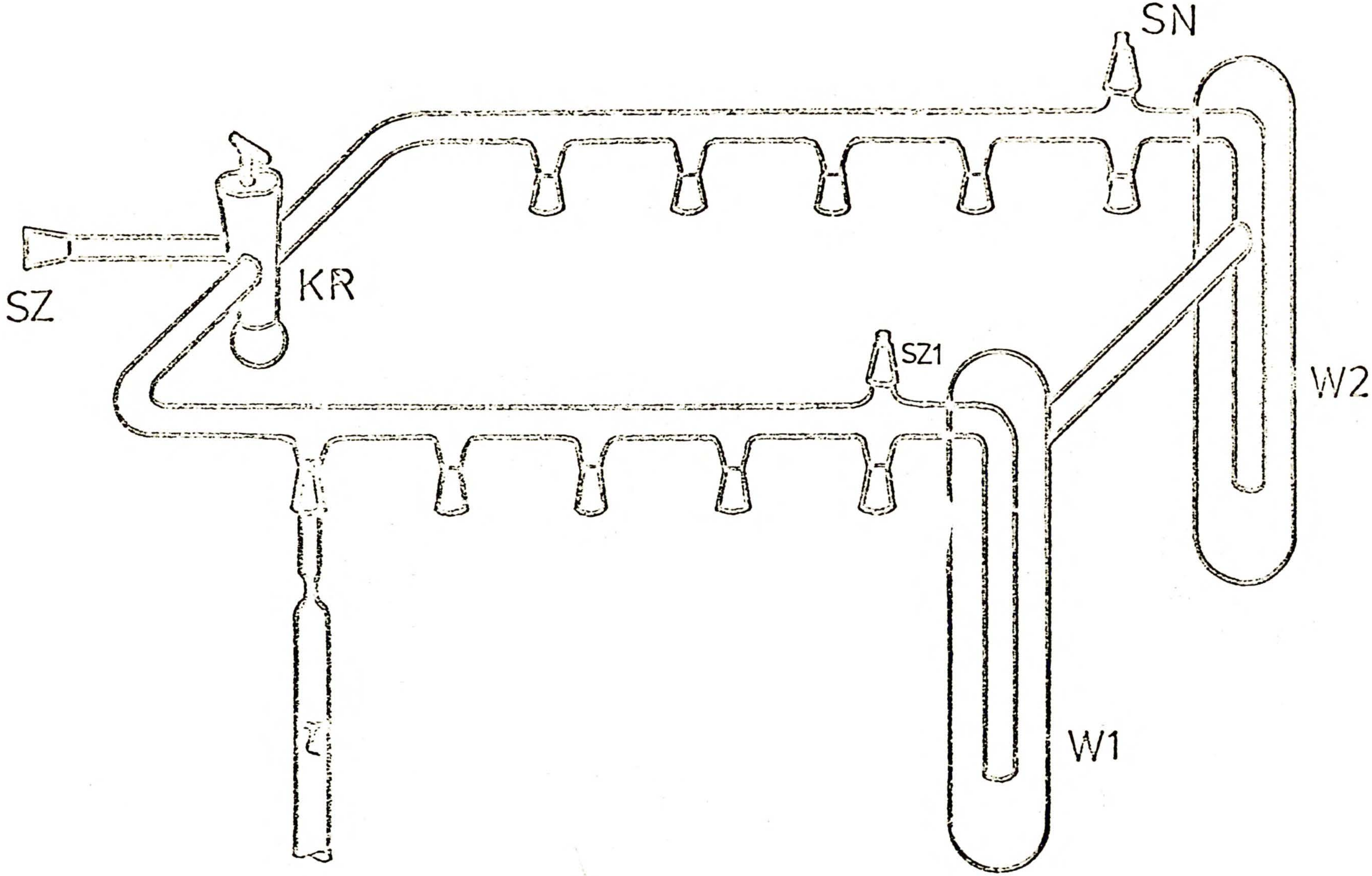
Uzyskiwano stałą temperaturę w granicach 0,1°C podczas wykonywania pomiarów. Wartość bezwzględna temperatury zależała od temperatury otoczenia. Mierzono ją termometrem rtęciowym z dokładnością 0,1°C. Manometr zewnętrzny M 2 podobnie jak manometr odcinający wyposażony był w układ oświetlający meniski rtęci wiązką światła o szerokości 1 mm. Manometr M2 ustawiono na osobnym statywie

odizolowanym od wstrząsów. Górne ramię manometru połączone było przez kran 9 /rys. 9.-1/ z próżnią rzędu 10^{-6}Tr. Ciśnienie pomiędzy manometrem odcinającym M 1 a manometrem zewnętrznym M 2 "przenoszono" suchym azotem.

9. 4. UKŁAD DO ODGAZOWANIA SUBSTANCJI

W § 6. 1. omawiając metodę statyczną pomiaru równowagi ciecz-para wymieniono jako jedną z jej niedogodności ogromną czułość na zanieczyszczenia w postaci rozpuszczonych niewielkich ilości gazów obojętnych. Wraz ze wzrostem temperatury wskutek zmniejszającej się rozpuszczalności gazów w cieczach efekt ten wzmacnia się. Dlatego też substancje musiały być bardzo starannie odgazowane.

Dokładne odgazowanie substancji czystych przeprowadzono w układzie pokazanym na rys. 9.4-1. Układ składał się z dwóch cylindrycznych wymrażarek W 1 i W 2, trójdrożnego kranu próżniowego KR i szeregu szlifów do których podłączono ampułki lub naczynia pomiarowe.. Całość stanowiła zamknięty czworobok podłączony poprzez szlif SZ do układu próżniowo-azotowego. Do szlifu SN podłączano sondę próżniomierza oporowego, a do szlifu SZ 1 kolbkę z przygotowaną substancją do odgazowania. Kolbka wyposażona była w bezsmarowy kran typu Rotaflo, przez który substancję przeznaczoną do odgazowania /n-heksan, n-heksanol-1 itd./ przedestylowywano do wymrażarki W 1, po uprzednim przepłukaniu układu azotem a następnie osiągnięciu próżni większej niż 10^{-3}Tr. W trakcie destylacji substancji z kolbki do wymrażarki W 1 układ podłączony był cały czas do wysokiej próżni poprzez wymrażarkę W 2, kran KR i krany 5 i 3 rys. 9.-1. Po wdestylowaniu substancji do układu do odgazowywania zamykano teflonowy kran Rotaflo.



Rys. 9.4-1 Układ do odgazowania substancji

W 1, W 2 - wymrażarki, KR - kran trójdrożny, SN - szlif do podłączenia sondy próżniomierza oporowego, SZ - połączenie z aparaturą /rys. 9.-1/ SZ 1 - podłączenie kolbki z substancją do odgazowania.

Substancję poddawano następnie wielokrotnej destylacji /czasami sublimacji/ pomiędzy wymrażarkami W 1 i W 2 stosując wymrażanie ciekłym azotem. Przez cały czas wielokrotnej destylacji układ podłączony był do pracujących pomp : olejowej i dyfuzyjnych poprzez odpowiednie ustawienie kranu KR. Odgazowanie próbki n-heksanu o objętości około 40 ml przeprowadzano przez 12 godzin wykonując w tym okresie około 16 - 18 destylacji pomiędzy wymrażarkami W 1 i W 2. Następną operacją było wdestylowanie odpowiedniej ilości substancji do ampułek lub do naczynia pomiarowego. Ampułki napełniano kolejno, to znaczy po wdestylowaniu żądanej ilości substancji do jednej z ampułek była ona bezpośrednio po tym zatapiana w miejscu przewężenia. Z masy ampułki pustej i napełnionej wyznaczano ilość wdestylowanej substancji do niej. W trakcie procesu odgazowywania kontrolowano próżnię próżniomierzem oporowym.

9.5. UKŁAD PRÓŻNIOWO-AZOTOWY

Układ próżniowo-azotowy stanowi istotną część aparatury rys. 9. - 1, w skład którego wchodzą pompa olejowa PO, kaskada dyfuzyjnych pomp rtęciowych PD, manometr M 3, wymrażarki rtęci, płuczki do suszenia azotu oraz 22 krany próżniowe. Układ pozwalał na dokładne odgazowanie całej aparatury, utrzymanie wysokiej próżni rzędu 10^{-6}Tr, kontrolowanej próżniomierzem jonizacyjnym typu PJ - 68. Dolna część układu - azotowa /rys. 9.-1/ pozwalała na wprowadzenie wymaganej ilości suchego azotu do każdej części aparatury. Manometr M 3 stosowano do orientacyjnego pomiaru ciśnienia azotu wprowadzonego do aparatury.

9. 6. METODYKA POMIARÓW

Pomiar prężności pary czystego składnika n-heksanu, n-heksanolu, n-dodekanolu oraz roztworów powstałych z nich n-heksanol-1 + n-heksan oraz n-dodekanol-1 + n-heksan wykonano w aparaturze przedstawionej schematycznie na rys. 9.-1. Poszczególne elementy aparatury omówiono w § 9.-1 ÷ 9.5.

Wykonanie pomiaru prężności pary układu jednoskładnikowego - czystej substancji. Napełnione naczyńko pomiarowe czystym odgazowanym składnikiem dolutowywano do prawego ramienia manometru odcinającego M 1. Używając pompy olejowej PO "drogą" poprzez krany 1, 4, 8, 17, 21 odciągano próżnię do rzędu 10^{-2}Tr, a następnie zamykano kran 4 i włączano pompy dyfuzyjne PD, które pozwalały na osiągnięcie próżni rzędu 10^{-6}Tr. Po otrzymaniu żądanej próżni wpuszczano rtęć ze zbiorniczka R przez kran 23 do manometru odcinającego M 1. Operację tę wykonywano przez doprowadzenie azotu poprzez krany 7 i 14 do zbiornika R. Zakładano kapturek szklany osłaniający kran 23 /patrz również rys. 9.3.-1/, tłuczono magnetycznym zbijakiem zatopienie naczyńka pomiarowego S 4 otwierając drogę do manometru M 1. Całość zanurzano w termostacie, naczyńko w termostacie wewnętrznym /naczynie DW rys. 9.1-2/ a manometr odcinający w termostacie zewnętrznym w komorze K 2 /rys. 9.1-1/. Układ termostatowano, po osiągnięciu żądanej temperatury odczytywano katetometrem poziomy rtęci, w zależności od wartości ciśnienia na manometrze odcinającym, lub w przypadku ciśnień większych od 100 mm Hg również na manometrze zewnętrznym. W tym drugim przypadku ciśnienie pomiędzy manometrami "przenoszono" suchym azotem doprowadzanym poprzez krany 7, 12, 11, 16, 20, 21. Pomiar wykonywano przy zamkniętych kranach 16, 17, 18, 19. Manometr M 2 przez górne swoje ramię był w trakcie pomiarów podłączony cały czas do wysokiej próżni przez krany 9 i 3, a w przypadku ciśnień niskich manometr M 1 - lewe jego ramię łączono z wy-

soką próżnią linią przez krany 21, 17, 8, 3. Po stwierdzeniu stałości ciśnienia, odczyty poziomów rtęci w manometrach wykonywano w odstępach 15 minutowych, zmieniano temperaturę podwyższając ją o około 5°C. Równolegle z pomiarami ciśnienia mierzono temperaturę oporowym termometrem /§ 9.6.1/.

W pierwszych pomiarach w celu sprawdzenia czy próbka badanej substancji została dobrze odgazowana, w temperaturach 45 i 50°C po wykonaniu pierwszego oznaczenia wartości ciśnienia oddestylowano część substancji z naczynia pomiarowego do jednej z wymrażarek w układzie próżniowym. W tym celu należało wykonać szereg operacji jak opuszczenie termostatu, wymrożenie próbki w ciekłym azocie, wypuszczenie z manometru M 1 rtęci do zbiorniczka rezerwowego R /przy ciśnieniach wyższych odciągano najpierw próżnię z przestrzeni ograniczonej kranami 17, 18, 19, 20 i powierzchnią rtęci w lewym ramieniu manometru M 1/. Po oddestylowaniu około 1/3 ilości substancji wpuszczano ponownie rtęć do manometru M 1 i wykonując operacje opisane poprzednio doprowadzano temperaturę w termostacie do żądanej wartości. Otrzymanie tej samej wartości ciśnienia w granicach błędu odczytu było potwierdzeniem prawidłowego odgazowania substancji badanej.

Pomiar prężności pary roztworu o danym składzie wykonywano podobnie. Przed wszystkimi operacjami opisanymi przy pomiarze prężności pary czystego składnika dochodziła operacja przedestylowania n-heksanu z ampułki AM do naczynia pomiarowego, tworząc w ten sposób roztwór o określonym składzie. W tym celu po osiągnięciu w układzie wysokiej próżni kontrolowanej próżniomierzem jonizacyjnym, wymrażano składniki znajdujące się w naczyniu pomiarowym i ampułce. Tłuczono zbijakiem magnetycznym zatopienia i przedestylowywano n-heksan przy zamkniętym kranie 21 drogą poprzez manometr odcinający /rtęć w tym czasie znajdowała się w zbiorniku R/ do naczynia pomiarowego. W trakcie destylacji zwra-

cano uwagę aby prężność n-heksanu nie przekraczała kilku mm Hg /utrzymywano niską temperaturę n-heksanu w ampułce/. Po przedestylowaniu całej zawartości ampułki przestrzeń manometr M 1, kran 21 wygrzewano płomieniem palnika w celu desorpcji cząsteczek n-heksanu ze ścianek. Mierzono próżnię próżniomierzem. Otrzymywano próżnię tego samego rzędu co przed destylacją. Następnie wpuszczano rtęć do manometru M 1 zamykając badany roztwór w naczyniu pomiarowym. Postępowanie opisane powyżej zapewniało ilościowe przedestylowanie n-heksanu z ampułki do naczynia pomiarowego. Dalsza procedura pomiaru była identyczna jak dla czystego składnika. Po osiągnięciu stanu równowagi wykonywano pomiar ciśnienia i temperatury. Dla danego składu wykonywano pomiary prężności pary we wszystkich zadanych temperaturach. Na końcu dla kontroli odgazowania stosowanych substancji wracano do najniższej temperatury, oznaczając w niej ponownie prężność pary. Po otrzymaniu zgodności wartości ciśnienia zmieniano skład roztworu, wdestylowując do naczynia pomiarowego nową porcję n-heksanu z następnej ampułki AM.

Z powyższego opisu widać, że oznaczenie parametrów T i p dla jednego składu wymaga wykonania szeregu operacji związanych z przygotowaniem roztworu o żądanym składzie. Oznaczenie równowagi w jednej temperaturze wraz z operacjami przygotowawczymi - destylacja n-heksanu do naczynia pomiarowego, trwało około 8 - 10 godzin z czego sam pomiar prężności pary trwał około 4 godzin. Jak z tego widać prace przygotowawcze zajmowały około 50 % czasu trwania całego pomiaru w jednej temperaturze. Wykorzystując zalety metody statycznej /§ 6.1/ wykonano pomiary równowagowe w dziesięciu temperaturach dla raz przygotowanego roztworu.

9. 6. 1. POMIAR TEMPERATURY

Temperaturę równowagi mierzono w okolicy naczyńka pomiarowego /rys. 9.-3/ termometrem oporowym firmy Tinsley'a typ 5187 SA o oporze właściwym w 0°C 25,4356 Ω wycechowanym przez National Physical Laboratory /England/ w skali IPTS -68. Opór termometru mierzono mostkiem firmy Leeds and Northrup, Philadelphia Nr 753794 rok produkcji 1949. Uzyskiwana dokładność pomiaru temperatury wynosiła ± 0,001 K w badanym zakresie temperatur 25 - 70°C. Przed właściwymi pomiarami temperatury stwierdzono zgodność odczytu oporu termometru w temperaturze topniejącego lodu z wartością podaną w świadectwie NPL.

9. 6. 2. POMIAR CIŚNIENIA

Pomiar ciśnienia wykonywano zestawem dwóch manometrów rtęciowych M1 i M2 /rys. 9.-1/ omówionych w § 9.3. Rozpatrzymy teraz wszystkie czynniki mające wpływ na pomiar ciśnienia manometrami rtęciowymi. Na rys. 9.6.2-1 pokazano schematyczny układ pomiarowy ciśnienia występujący w omawianej aparaturze statycznej.

Ciśnienie całkowite p mierzone układem pokazanym na rys. 9.6.2-1 równe jest :

$$p = p_1 - p_2 - p_3 + p_4 + p_5 \qquad /9.6.2\text{-}1/$$

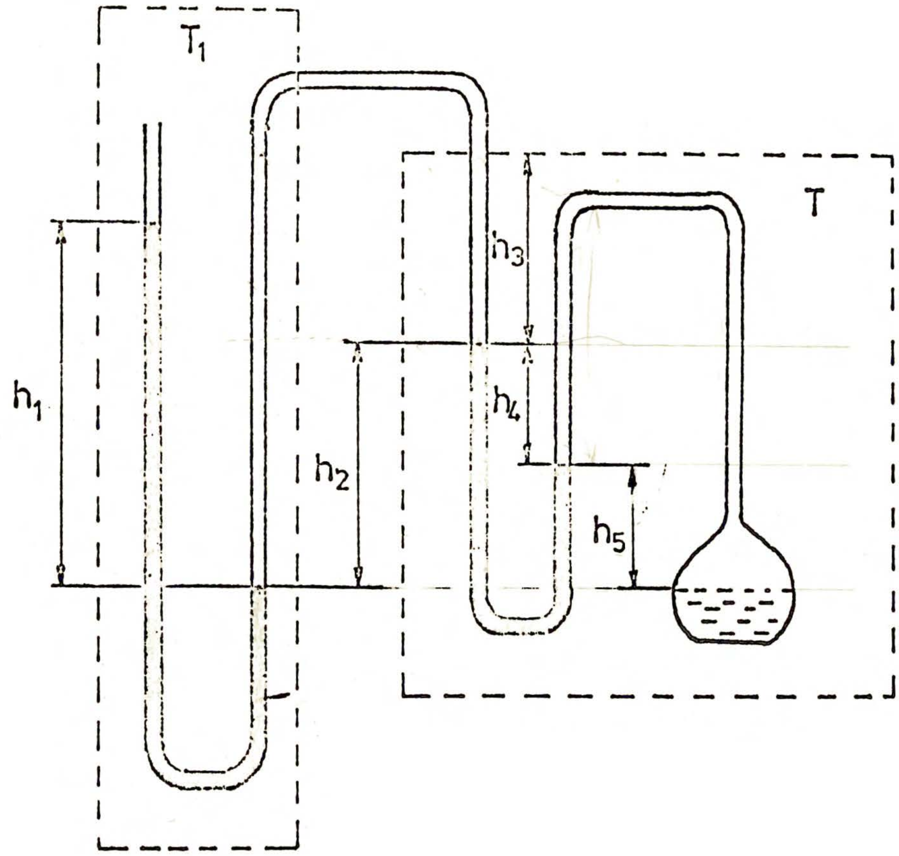
$$p = h_1 d_1 g_1 - h_2 d_2 g_1 - h_3 d_3 g_1 + h_4 d_4 g_1 + h_5 d_5 g_1$$

gdzie : d_1 i d_4 - gęstość rtęci w temperaturze T_1 i T

d_2 i d_3 - gęstość azotu w temperaturze T_1 i T pod ciśnieniem p_1

d_5 - gęstość par n-heksanu pod ciśnieniem p

g_1 - lokalne przyspieszenie ziemskie.



Rys. 9.6.2-1 Schemat pomiarowy ciśnienia.

Wartość gęstości rtęci w funkcji temperatury obliczano z równania /9.6.2-2/, a gęstości azotu i pary n-heksanu pod odpowiednimi ciśnieniami z zależności /9.6.2-3/ i /9.6.2-4/ :

$$d_{Hg} = \frac{d^{o}}{1 + \alpha \cdot t} \qquad /9.6.2\text{-}2/$$

$$d_{N2} = \frac{M_{cz}\, p_1}{RT} \qquad /9.6.2\text{-}3/$$

$$d_{C_6H_{14}} = \frac{M_{cz}\, p}{RT + Bp} \qquad /9.6.2\text{-}4/$$

gdzie : d^o - gęstość rtęci w temperaturze 0^oC równa 13,5951 g/cm^3

α - kubiczny współczynnik rozszerzalności rtęci[19]

M_{cz} - oznacza odpowiednio masy cząsteczkowe azotu i n-heksanu

R - stała gazowa

B - drugi współczynnik wirialny n-heksanu w temperaturze T

p i p_1 - ciśnienia z równania /9.6.2-1/.

W przypadku pomiaru ciśnienia jedynie manometrem M 1 mamy zależność :

$$p_1 = p_2 = p_3 = 0 \qquad /9.6.2\text{-}5/$$

Z równania /9.6.2-1/ widzimy, że wartości ciśnień p_2 i p_3 mają przeciwny znak do ciśnienia p_5. Tak więc ciśnienia te będące hydrostatycznym ciśnieniem słupów azotu i pary n-heksanu działają w przeciwnych kierunkach, - do pewnego stopnia kompensując się. Przeanalizujmy wartości ciśnień p_2, p_3 i p_5 w zależności od temperatury T i ciśnienia całkowitego p. I tak, gdy $T \rightarrow T_1$, $d_3 \rightarrow d_2$ a różnica $d_3 - d_2 \rightarrow 0$, a więc i $p_3 \rightarrow 0$. W tym samym przypadku T jest najniższą temperaturą w termostacie, całkowite ciśnienie p jest najmniejsze, czyli $p_1 \rightarrow$ minimum, a więc i h_2 dąży do minimum, co daje p_2 najmniejsze. W przypadku przeciwnym, gdy T osiąga największe wartości, wzrastają również udziały ciśnień p_2, p_3 i p_5 osiągając graniczne wartości odpowiednio 0,027, 0,003 i $<$ 0,005 mm Hg.

Rozważmy teraz czynniki wpływające[19] na wartość ciśnień p_1 i p_4 otrzymanych z odczytu poziomów rtęci w manometrach M 1 i M 2. Wykonując pomiar manometrem rtęciowym musimy rozpatrzyć wszystkie źródła błędu, uwzględnić odpowiednie poprawki dla otrzy-

mania prawdziwej wartości ciśnienia. Sumaryczną wartość poprawki Δp_s możemy zapisać równaniem w postaci :

$$\Delta p_s = \Delta p_z + \Delta p_t + \Delta p_g + \Delta p_p + \Delta p_k \qquad /9.6.2\text{-}6/$$

gdzie :

Δp_z - poprawka związana z punktem zerowym manometru

Δp_t - poprawka na rozszerzalność skali i rtęci

Δp_g - poprawka grawitacyjna

Δp_p - poprawka związana z prężnością pary rtęci

Δp_k - poprawka na kapilarność.

Rozpatrzmy wszystkie powyższe wartości dla manometrów M 1 i M 2. Poprawka związana z punktem zerowym manometru rtęciowego jest wynikiem wielu czynników składowych, z których najbardziej istotnym jest nieprawidłowe ustawienie manometru - brak pionu, a w przypadku manometru termostatowanego nierównoległe ustawienie do ścianek termostatu. W wyniku nieprawidłowego ustawiania promień świetlny przy odczycie katetometrycznym przebywa różną drogę, dając zafałszowany wynik. Przedstawiony efekt przebadano dla obu stosowanych manometrów. W manometrze M 1 /termostatowany w oleju silikonowym/ poddano dokładnemu badaniu punkt zerowy na różnych poziomach rtęci nie stwierdzając mierzalnych odchyleń od zera. Podobnym badaniom poddano manometr zewnętrzny M 2, w wyniku których stwierdzono odchylenie od punktu zerowego. Fakt ten wymagał wprowadzenia stałej poprawki równej - - 0,17 mm Hg. Tak więc przy stosowaniu w pomiarze ciśnienia obu manometrów M 1 i M 2 od wartości otrzymanego ciśnienia należało odejmować 0,17 mm Hg.

W poprawce temperaturowej należy uwzględnić efekt związany z liniową rozszerzalnością skali katetometru, który wyrażony jest równaniem :

$$h_t(20^oC) = h_t(1 + \alpha \cdot (20 - t)) \qquad /9.6.2-7/$$

gdzie : α - liniowy współczynnik rozszerzalności skali katetometru.

W pomiarach stosowano dwulunetowy katetometr firmy Wilda typ KM-301 wyposażony w szklaną skalę. Katetometr umożliwiał odczyt z dokładnością do 0,01 mm.

Wartości ciśnienia podawane w jednostce wysokości słupa rtęci odnoszą się do warunków standardowych to jest : w temperaturze 0^oC, ciśnieniu 760 mm Hg i normalnemu przyspieszaniu ziemskiemu g^o. Tak więc poprawka temperaturowa obok poprawki na rozszerzalność skali katetometru związana jest głównie z rozszerzalnością rtęci i łączona jest z poprawką grawitacyjną uwzględniającą lokalne przyspieszenie ziemskie prostym równaniem /9.6.2-8/ redukującym wysokość słupa rtęci h_t w temperaturze t i przyspieszeniu ziemskim g_l do warunków normalnych :

$$h^o = \frac{h_t d_t g_l}{d^o g^o} \qquad /9.6.2-8/$$

gdzie : d_t i d^o - gęstość rtęci odpowiednio w temperaturze t i 0^oC.

g_l - lokalne przyspieszenie ziemskie = 981,227 cm/sek^2

g^o - normalne przyspieszenie ziemskie = 980,665 cm/sek^2

h_t - wysokość słupa rtęci w temperaturze t.

Poprawka Δp_p ma znak ujemny - uwzględnia prężność pary rtęci nad prawym ramieniem manometru odcinającego M 1. Wartość jej w przeprowadzonych pomiarach zmieniała się od 0 do -0,05 mm Hg,

Ostatnia poprawka Δp_k związana jest z efektem kapilarnym występującym w manometrach rtęciowych. Jak wiadomo efekt kapilarny jest funkcją głównie średnicy rury manometru, napięcia powierzchniowego i wysokości menisku. Wartość tej poprawki jest trudna do oszacowania zwłaszcza z braku danych napięcia powierzchniowego. Zastosowanie dużych średnic rur manometrów minimalizuje efekt kapilarny. W przeprowadzonych pomiarach, przy stosowanych średnicach manometrów 16 i 22 mm i różnicy w wysokości menisku w ramionach manometru rzędu 0,2 - 0,3 mm efekt kapilarny nie przekraczał dokładności odczytu i przyjmowano go za równy zeru.

W równaniu /9.6.2-6/ nie uwzględniono poprawki na ściśliwość rtęci, która przy ciśnieniach do 1 atm. jest praktycznie równa zeru.

9. 6. 3. OZNACZANIE SKŁADU FAZY CIEKŁEJ-ROZTWORU

W przyjętym rozwiązaniu konstrukcyjnym aparatury statycznej do oznaczania równowagi ciecz-para, roztwór o żądanym składzie przygotowywano syntetycznie. W § 9.2 opisano stosowane naczynia pomiarowe i ampułki, a w § 9.4 sposób napełniania ich odgazowanymi składnikami. Z wyznaczonych mas /zredukowanych do próżni/ składników znajdujących się w naczyniu pomiarowym - n-heksanol-1, n-dodekanol-1, oraz w ampułce - n-heksan obliczano ułamki molowe składników. W procedurze tej należy jednak uwzględnić poprawkę związaną z odparowaniem części roztworu /n-heksanu/ do przestrzeni o objętości V^g ograniczonej powierzchnią cieczy i powierzchnią rtęci w prawym ramieniu manometru M 1. Ponieważ badane roztwory tworzono ze składników o dużej różnicy prężności par przyjęto, że w fazie gazowej jest jedynie składnik bardziej lotny - n-heksan i uwzględniano związaną z tym poprawkę.

Dla wyznaczenia ilości moli n-heksanu znajdującego się w fazie parowej konieczna jest znajomość objętości V^g, na którą składają się :

$$V^g = V' + V'' - V^c \qquad /9.6.3-1/$$

gdzie : V' - objętość od powierzchni rtęci w prawym ramieniu manometru M 1 do zatopienia S 4 w naczyńku pomiarowym

V'' - objętość naczyńka pomiarowego

V^c - objętość roztworu znajdującego się w naczyńku pomiarowym.

Objętość naczyńka pomiarowego V'' wyznaczano z masy wody /§ 9.2/. Objętość roztworu V^c zakładając addytywność obliczano z gęstości obu składników w danej temperaturze. Przed każdą serią pomiarów, dla danego naczyńka pomiarowego po przylutowaniu go do manometru M 1 oznaczano objętość V^a od zatopienia S 4 do punktu odniesienia P w prawym ramieniu manometru M 1 /rys. 9.3.-1/ . Objętość V' była sumą dwu objętości :

$$V' = V^a + V^b \qquad /9.6.3-2/$$

gdzie : V^a - objętość od zatopienia S 4 do poziomu punktu odniesienia P w prawym ramieniu manometru M 1

V^b - objętość od poziomu punktu P do powierzchni rtęci.

Objętość V^b wyznaczano z zależności :

$$V^b = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot l \qquad /9.6.3-3/$$

gdzie : d - średnica rury manometru /1, 6 cm/

l - odległość punktu P od poziomu rtęci w prawym ramieniu /cm/ .

Wartość objętości V^a oznaczano wykorzystując prawo Boyle'a - Mariotte'a. Do objętości V' - zatopienie naczyńka pomiarowego S4 - poziom rtęci, wprowadzano niewielką ilość azotu pod ciśnieniem około 40 mm Hg. Mierzono różnicę poziomów wyznaczając ciśnienie p' oraz położenie punktu P, oznaczając w ten sposób wartość l'. Następnie zmieniano objętość V' przez dodanie nowej porcji rtęci ze zbiornika R /rys. 9.-1/ mierząc ponownie ciśnienie p'' oraz l'' - odległość punktu P od poziomu rtęci. Objętość V^a równa jest :

$$V^a = \frac{\frac{\pi \cdot d^2}{4} (p'' - p')(l'' - l')}{p' - p''} \qquad /9.6.3\text{-}4/$$

Mając wyznaczoną objętość fazy parowej V^g możemy obliczyć ilość moli n-heksanu w parze :

$$n^g = \frac{pV^g}{RT + Bp} \qquad /9.6.3\text{-}5/$$

gdzie : B - drugi współczynnik wirialny n-heksanu, a ułamek molowy alkoholu w roztworze równy jest :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_S - n^g} \qquad /9.6.3\text{-}6/$$

n_A i n_S - oznaczają odpowiednio ilości moli alkoholu i n-heksanu.

9.6.4. OCZYSZCZANIE SUBSTANCJI

W wykonanych pomiarach równowagowych stosowano n-heksan firmy Reachim - ZSRR, n-heksanol-1 i n-dodekanol produkcji Sojuzchimexport - ZSRR. Otrzymane substancje nie mogły być bezpośrednio stosowane do pomiarów ze względu na stosunkowo duży stopień zanieczyszczenia - do 2 %.

n-Heksan poddano rektyfikacji na kolumnie laboratoryjnej w wyniku której otrzymano czystość 99,97 % oznaczoną chromatograficznie. Po oczyszczeniu do momentu napełniania ampułek /starano się aby okres ten był jak najkrótszy/ n-heksan przechowywano w kolbie nad metalicznym sodem. Kolbkę umieszczano w próżniowym eksykatorze.

n-Heksanol-1 poddano dwukrotnej rektyfikacji próżniowej w atmosferze suchego azotu osiągając końcową czystość 99,90 % oznaczoną chromatograficznie. Próbki n-heksanolu-1 bezpośrednio po oczyszczeniu zatapiano w naczyńkach pomiarowych /krótkie okresy czasu - do kilku dni przechowywując w kolbce umieszczonej w eksykatorze próżniowym/.

n-Dodekanol-1 w pierwszym etapie oczyszczania krystalizowano z acetonu, po czym poddano go dwukrotnej rektyfikacji próżniowej w środowisku suchego azotu. Do momentu zatopienia go w naczyńkach pomiarowych przechowywany był podobnie jak n-heksanol-1. Otrzymano czystość oznaczoną chromatograficznie 99,96 %.
W tabeli 9.6.4-1 przytoczono oznaczone wartości współczynników załamania światła badanych substancji oraz odpowiadające im wielkości literaturowe.

Tabela 9.6.4-1
Współczynniki załamania światła - doświadczalne i literaturowe badanych substancji :

Substancja	doświadczalne n_D 25°C	literaturowe n_D 25°C	Literatura
n-heksan	1,3723	1,37226	184
n-heksanol-1	1,4162	1,4161	184
n-dodekanol-1	1,4409	1,4408	184

Stosowany w badaniach testowych n-oktan i n-heksadekan oczyszczano przez rektyfikację otrzymując czystość odpowiednio 99,99 i 99,95 % oznaczaną chromatograficznie.

Przeprowadzona analiza - metodą Fischera na zawartość wody w badanych substancjach dała wynik : dla n-heksanu i n-dodekanolu-1 0,01 % a dla n-heksanolu-1 0,02 %.

9. 7. TESTOWANIE APARATURY

Zbudowaną aparaturę statyczną do badania równowagi ciecz-para poddano pomiarom testowym, mającym na celu kontrolę prawidłowego działania poszczególnych jej elementów. Przeprowadzono pomiary kontrolne prężności pary n-oktanu, n-heksanu i układu n-heksan + n-heksadekan.

9. 7. 1. POMIAR PRĘŻNOŚCI PARY n-OKTANU

Dla sprawdzenia pomiaru ciśnienia manometrem odcinającym M1 przeprowadzono pomiar prężności pary n-oktanu w przedziale temperatur 30 - 60° C. Otrzymane wyniki doświadczalne oraz wartości obliczone z równania Antoine'a ze współczynnikami podanymi przez Hale[18] równanie /9.7.1-1/ oraz Wichterle[223] równanie /9.7.1-2/ zestawiono w tabeli 9.7.1-1.

$$\log p = 6,92377 - \frac{1355,126}{209,517 + t} \qquad /9.7.1-1/$$

$$\log p = 6,93142 - \frac{1358,80}{209,855 + t} \qquad /9.7.1-2/$$

Tabela 9.7.1-1

Prężność pary n-oktanu

t [°C]	p_{exp} [mm Hg]	p_{obl} rów. /9.7.1-1/ [mm Hg]	p_{obl} rów. /9.7.1-2/ [mm Hg]
29,983	18,48	18,43	18,45
40,068	31,25	31,21	31,23
49,881	50,08	50,08	50,11
59,878	78,30	78,26	78,31

Otrzymane wartości doświadczalne są w dobrej zgodności z danymi wyznaczonymi z równań /9.7.1-1/ i /9.7.1-2/, uznano, że pomiary prowadzone jedynie manometrem M 1 /rys. 9.-1/ są prawidłowe.

9. 7. 2. POMIAR PRĘŻNOŚCI PARY n-HEKSANU

Dla sprawdzenia działania zestawu dwu manometrów M 1 i M 2 należało zbadać substancję o wyższej prężności pary. Wybrano do tego celu n-heksan. Wartości zmierzone w tym pomiarze testowym, wykorzystano później w badaniach równowagi ciecz-para roztworów utworzonych z alkoholi i n-heksanu.
Pomiar przeprowadzono według metodyki omówionej w § 9.6. W tabeli 9.7.2-1 przedstawiono wyniki doświadczalne prężności pary n-heksanu w dziesięciu temperaturach. W trzeciej kolumnie tabeli pokazano różnicę pomiędzy wartościami obliczonymi z równania Antoine'a ze współczynnikami otrzymanymi na podstawie przeprowadzonych pomiarów a wartościami doświadczalnymi /współczynniki w tab. 9.7.2-1/. W kolumnie czwartej przytoczono wartości różnicy ciśnień otrzymane z równania /9.7.2-1/.

$$p = 6,87776 - \frac{1171,530}{224,366 + t} - p_{exp} \qquad /9.7.2-1/$$

Współczynniki w równaniu /9.7.2-1/ wyznaczył Willingham[226] z pomiarów prężności pary n-heksanu

Tabela 9.7.2-1

Prężność pary n-heksanu

Współczynniki równania Antoine'a :

A = 6,87175 B = 1168,182 C = 223,971

t [°C]	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	p /r. 9.7.2-1/ [mm Hg]
25,080	151,79	- 0,01	0,00
30,001	187,11	+ 0,01	0,00
34,996	229,52	0,00	- 0,01
40,067	280,20	0,00	- 0,03
45,063	338,55	0,00	- 0,04
50,006	405,46	+ 0,01	- 0,03
55,061	484,38	+ 0,02	- 0,04
60,013	573,18	- 0,11	+ 0,03
65,026	675,35	+ 0,06	- 0,02
69,674	782,60	+ 0,01	- 0,05

Przedstawione wartości doświadczalne prężności pary n-heksanu są w dobrej zgodności z danymi Willinghama[226] /kolumna czwarta tabeli/.

9.7.3. POMIAR TESTOWY RÓWNOWAGI CIECZ-PARA UKŁADU n-HEKSAN + n-HEKSADEKAN

Po wykonaniu pomiarów testowych prężności pary czystych składników n-oktanu i n-heksanu, w których sprawdzono prawidłowość działania układów pomiarowych ciśnienia, wykonano pomiar kontrolujący elementy aparatury używane w trakcie syntetycznego przygotowywania roztworu o żądanym składzie. Pomiar ten miał na celu sprawdzenie ilościowego przedestylowania n-heksanu z ampułki do naczynia pomiarowego. Wykonano testujący pomiar prężności pary roztworu n-heksan + n-heksadekan w temperaturze 30°C. Układ ten badali McGlashan i Williamson[125]. Pomiar wykonano w dwu etapach używając następujących ilości moli n-heksanu i n-heksadekanu.

Tabela 9.7.3-1

Ilość moli n-heksanu i n-heksadekanu użyta w pomiarze.

	n-heksan	n-heksadekan
I	0,006656	0,054281
	0,009591	
	0,010974	
	0,023658	
II	0,011121	0,006852
	0,010064	
	0,038753	

W pierwszym etapie do naczyńka pomiarowego o objętości V'' = 36,71 cm^3, w którym znajdowało się 0,054281 mola n-heksadekanu przedestylowano z ampułki pierwszej 0,006656 mola n-heksanu.

Po oznaczeniu wartości ciśnienia i temperatury zmieniano skład roztworu, przedestylowywując z następnej apułki nową porcję n-heksanu, do naczynia pomiarowego, mierzono ciśnienie i temperaturę. Postępując tak samo z następnymi porcjami n-heksanu wykonano pomiary prężności pary dla cz' rech składów roztworu. Następnie zmieniano naczyńko pomiarowe. W drugim naczyńku pomiarowym o objętości $V'' = 33,87\ cm^3$ znajdowało się 0,006852 mola n-heksadekanu. Postępując jak w przypadku naczyńka pierwszego oznaczono prężność pary dla następnych trzech składów roztworu.

Po każdym dolutowaniu nowego naczyńka pomiarowego do manometru M 1, wyznaczano objętość od zatopienia S 4 do poziomu punktu stałego P /rys. 9.3-1/.

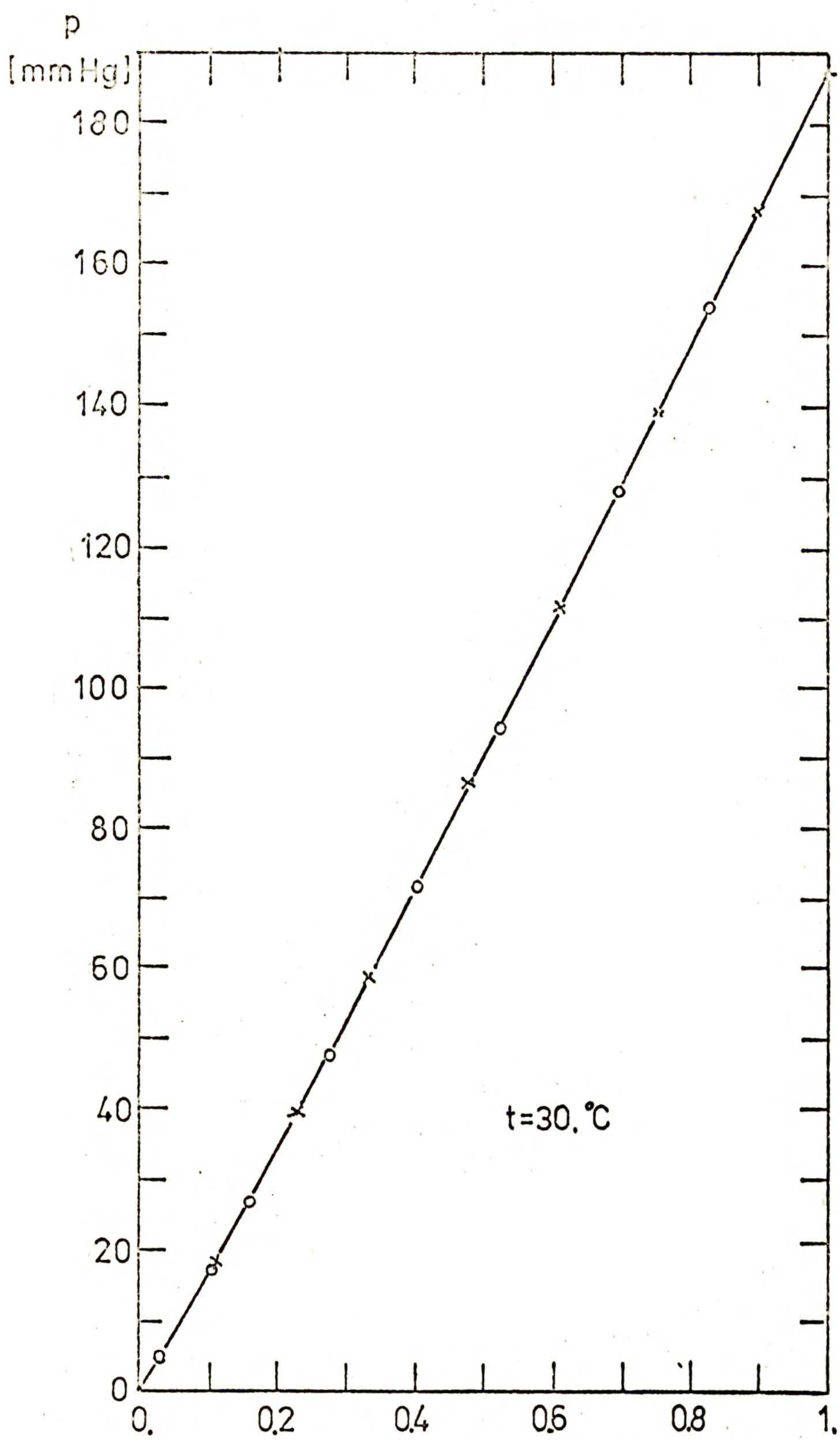
W tabeli 9.7.3-2 przedstawiono otrzymane wyniki prężności pary dla składów roztworu obliczonych według zależności przedstawionych w § 9.6.3. W kolumnie trzeciej tabeli 9.7.3-2 podano wartości objętości fazy parowej występujące w trakcie pomiarów.

Tabela 9.7.3-2

Prężność pary układu :

n-Heksan + n-Heksadekan t = 30°C

x_S	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,10851	18,29	50,67
0,22918	39,43	51,56
0,33267	58,25	51,81
0,48263	86,47	52,09
0,61106	111,33	59,84
0,75174	138,91	58,48
0,89667	167,33	53,14



Rys. 9.7.3-1 Zależność ciśnienia całkowitego w funkcji ułamka molowego n-heksanu,

o - dane McGlashana-Williamsona[125]

x - dane wykonane przez autora.

Na rys. 9.7.3-1 pokazano zależność ciśnienia zmierzonego w funkcji ułamka molowego n-heksanu dla układu n-heksan + n-heksadekan w temperaturze 30°C , o - oznaczają dane McGlashana i Williamsona[125] a x - dane z tej pracy. Otrzymane wyniki są w dobrej zgodności z danymi McGlashana i Williamsona[125], potwierdzając tym samym prawidłowe działanie wszystkich elementów aparatury.

10. WYNIKI POMIARÓW I OBLICZEŃ

W zbudowanej aparaturze opisanej w rozdz. 9 wykonano pomiary równowagi ciecz-para układów : n-heksanol-1 + n-heksan i n-dodekanol-1 + n-heksan. Pomiary prężności pary dla obu układów zrobiono w dziesięciu temperaturach 25,080; 34,996; 40,967; 45,063; 50,006; 55,061; 60,013; 65,026; 69,674 ^{o}C. W tych samych temperaturach wykonano również pomiar prężności pary czystych składników n-heksanu /§ 9.7.2/, n-heksanolu-1. Prężności dekanolu-1 zmierzono w dwu najwyższych temperaturach 65,026 i 69,674^{o}C.

10. 1. OBJĘTOŚCI MOLOWE I DRUGIE WSPÓŁCZYNNIKI WIRIALNE BADANYCH ZWIĄZKÓW

Objętość molowa i drugi współczynnik wirialny są wielkościami niezbędnymi przy opracowywaniu wyników pomiarowych równowagi ciecz-para. Objętości molowe badanych związków obliczono z danych literaturowych[28, 183, 204] gęstości w funkcji temperatury stosując zależność /10.1-1/

$$v = \frac{M_{cz}}{d} \qquad /10.1-1/$$

M_{cz} - masa cząsteczkowa.

W tabeli 10.1-1 zestawiono objętości molowe n-heksanu, n-heksanolu-1 i n-dodekanolu-1 dla temperatur badanych w niniejszej pracy.

Tabela 10.1-1

Objętości molowe

t [°C]	v [cm³/mol]		
	n-Heksan	n-Heksanol-1	n-Dodekanol-1
25,080	131,58	124,89	224,38
30,001	132,47	125,43	225,36
34,996	133,43	125,97	226,37
40,067	134,39	126,46	227,34
45,063	135,36	127,10	228,34
50,006	136,39	127,68	229,30
55,061	137,43	128,31	230,29
60,013	138,52	128,94	231,26
65,026	139,60	129,53	232,18
69,674	140,71	130,11	233,08

Drugi współczynnik wirialny dla n-heksanu oznaczyli Bottomley i Reeves[16] oraz McGlashan i Potter[126]. Na podstawie ich danych przyjęto wartości drugiego współczynnika wirialnego n-heksanu, które podano w tabeli 10.1-2.

Dla alkoholi n-heksylowego i n-dodecylowego danych doświadczalnych drugiego współczynnika wirialnego niestety nie ma. Dla oszacowania ich wartości przyjęto korelację podaną przez Tsonpoulosa[208], który zmodyfikował zależności O'Connella i Prausnitza[141]. Drugi współczynnik wirialny dla substancji aso-

cjujących, tworzących wiązanie wodorowe wyrażony jest zależnością :

$$\frac{Bpc}{RTc} = f^{0)}(Tr) + wf^{1)}(Tr) + f^{2)}(Tr) \qquad /10.1-2/$$

$$w = \log\left(\frac{p^{o}}{pc}\right)_{Tr = 0,7} - 1 \qquad /10.1-3/$$

gdzie :

B - drugi współczynnik wirialny

pc - ciśnienie krytyczne

p^{o} - prężność pary nasyconej

w - współczynnik acentryczny określony równaniem /10.1-3/

Tc - temperatura krytyczna

Tr - temperatura zredukowana.

Współczynnik acentryczny dla badanych związków obliczony na podstawie równania /10.1-3/ wynosi dla n-heksanu 0,2957, n-heksanolu-1 0,5616, i n-dodekanolu-1 0,4209.

Człony po prawej stronie równania /10.1-2/ mają postać

$$f^{0)}(Tr) = 0,1445 - \frac{0,330}{Tr} - \frac{0,1385}{Tr^{2}} - \frac{0,0121}{Tr^{3}} - \frac{0,000607}{Tr^{8}} \qquad /10.1-4/$$

$$f^{1)}(Tr) = 0,0637 + \frac{0,331}{Tr} - \frac{0,423}{Tr^{3}} - \frac{0,008}{Tr^{8}} \qquad /10.1-5/$$

dla alkoholi człon $f^{2)}(Tr)$ wynosi

$$f^{2)}(Tr) = \frac{0,0878}{Tr^{6}} - \frac{0,00908 + 0,0006957 \cdot \mu_R}{Tr^{8}} \qquad /10.1-6/$$

gdzie : $\mu_R = \frac{10^{5}\,\mu^{2}p_c}{Tc^{2}}$ /10.1-7/

μ - moment dipolowy

Ograniczając prawą stronę równania /10.1-2/ do pierwszych dwóch członów otrzymuje się korelację Pitzera-Curla[150] dla gazów niepolarnych.

Stosując powyższe zależności z parametrami krytycznymi oszacowanymi według Lydersena[168] dla n-heksanolu-1

p_c = 39,9 atm   Tc = 610 K   dc = 0,268 g/cm^3

n-dodekanolu-1

p_c = 19,1 atm   Tc = 743 K d_c = 0,259 g/cm^3

Parametry krytyczne według[184] dla n-heksanu wynoszą :

p_c = 29,5 atm   Tc = 507,9 K d_c = 0,243 g/cm^3

oszacowano drugi współczynnik wirialny

Drugi mieszany współczynnik wirialny oszacowano z powyższych zależności stosując parametry krytyczne z zależności :

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i}\ T_{c_j})^{1/2}(1 - k_{ij}) \qquad /10.1\text{-}8/$$

$$p_{c_{ij}} = \frac{4T_{c_{ij}}\left(\dfrac{p_{ci}\,v_{ci}}{T_{ci}} + \dfrac{p_{cj}\,v_{cj}}{T_{cj}}\right)}{\left(v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3}\right)^3} \qquad /10.1\text{-}9/$$

k_{ij} = 0,15 dla układów n-alkohole + n-alkany i współczynnik acentryczny równy :

$$w_{ij} = 0,5(w_i + w_j) \qquad /10.1\text{-}10/$$

Wartości drugiego współczynnika wirialnego n-heksanolu-1, n-dodekanolu-1 oraz mieszanego drugiego współczynnika wirialnego dla roztworów n-heksanol-1 + n-heksan i n-dodekanol-1 + n-heksan podano w tabeli 10.1-2.

Tabela 10.1-2

Drugi współczynnik wirialny

t [°C]	$-B_{ii}$ [cm^3/mol]			$-B_{ij}$ [cm^3/mol]	
	n - Heksan	n-Heksanol-1	n-Dodekanol-1	n-Heksanol-1 + n-Heksan	n-Dodekanol-1 + n-Heksan
25,080	1984	5460	25640	1870	3590
30,001	1854	4800	21470	1770	3390
34,996	1724	4230	17970	1690	3210
40,067	1676	3740	15000	1600	3040
45,063	1637	3340	12560	1530	2890
50,006	1523	3000	10590	1460	2750
55,061	1406	2700	8890	1390	2620
60,013	1391	2560	7540	1330	2500
65,026	1327	2250	6380	1280	2390
69,674	1289	2080	5500	1230	2300

Oszacowane wartości drugiego współczynnika wirialnego dla alkoholi oraz mieszanego drugiego współczynnika wirialnego dla roztworów obarczone są oczywiście dość dużym błędem, na który składają się dwa udziały. Pierwszy błąd wnoszony przez samą korelację, a drugi wprowadzony jest w wartościach parametrów krytycznych, które z braku danych doświadczalnych musiano też oszacować, tak więc należy przypuszczać, że wartości współczynników wirialnych obarczone są błędem w granicy 100 $cm^3/_{mol}$.

10. 2. PRĘŻNOŚCI PAR UKŁADU n-HEKSANOL-1 + + n-HEKSAN

W § 9.7.2 przytoczono dane prężności pary n-heksanu wykonane w ramach pomiaru testującego. Pomiar prężności pary drugiego składnika tworzącego badany roztwór alkoholu n-heksylowego zrobiono również w dziesięciu temperaturach według procedury opisanej w § 9.6. Otrzymane wyniki zestawiano w tabeli 10.2-1. Dane doświadczalne prężności pary n-heksanolu-1 skorelowano równaniem Antoine'a, którego współczynniki podano w tabeli 10.2.1. W kolumnie trzeciej tabeli podano różnicę ciśnień pomiędzy wartością obliczoną i doświadczalną.

Tabela 10.2-1

Prężność pary n-heksanolu-1

Współczynniki równania Antoine'a

A = 9,20998 B = 2494,726 C = 243,316

t [°C]	p_{exp} [mm Hg]	$p = p_{obl} - p_{exp}$ [mm Hg]
25,080	0,86	- 0,04
30,001	1,20	0,01
34,996	1,70	0,06
40,067	2,51	0,04
45,063	3,60	0,02
50,006	5,07	0,00
55,061	7,12	- 0,06
60,013	9,75	- 0,08
65,026	13,30	- 0,14
69,674	17,26	0,09

Porównanie otrzymanych wyników z wartościami literaturowymi jest utrudnione ze względu na nie pokrywający się zakres badanych temperatur. Pomiary prężności pary alkoholu n-heksylowego wykonali Kemme i Kreps[84] oraz Rose i Supina[172]. Współczynniki równania Antoine'a wyznaczone na podstawie tych danych podał Hala[18].

Pomiary prężności pary układu n-heksanol-1 + n-heksan wykonano dla dziesięciu temperatur w zakresie 25 - 70°C według metodyki opisanej w § 9.6. Pomiary robiono w dwu etapach dla

dziewięciu składów roztworu otrzymanych w wyniku zastosowania ilości moli n-heksanolu-1 oraz n-heksanu podanych w tabeli 10.2-2.

Tabela 10.2-2

Ilość moli w n-heksanolu-1 i n-heksanu użyte w pomiarach.

	n-heksanol-1	n-heksan
I	0,057672	0,006223
		0,014843
		0,023749
		0,035226
		0,059482
II	0,016206	0,032092
		0,069481
		0,170201
		0,307175

Pomiary przeprowadzano stosując naczyńka pomiarowe o objętości V'' równej 62,10 i 62,25 cm^3 odpowiednio w pierwszym i drugim etapie. Przed rozpoczęciem właściwych pomiarów prężności pary, oznaczono w obu przypadkach objętość składową przestrzeni parowej ograniczoną zatopieniem S 4 naczyńka pomiarowego i poziomem punktu stałego P w prawym ramieniu manometru M 1.

Przyjmując, że w fazie parowej znajduje się jedynie n-heksan obliczono ułamek molowy alkoholu stosując zależności § 9.6.3. oraz wartości objętości molowych i współczynników wirialnych podanych w tabelach 10.1-1 i 10.1-2. Tak oznaczony skład roztworu był pierwszym przybliżeniem. Po wykonaniu pierwszych obliczeń współczynników aktywności składników roztworu, określono na ich podstawie

skład fazy parowej, który następnie wykorzystano do wyznaczenia poprawionego składu roztworu. W procedurze tej uwzględniano drugi współczynnik wirialny mieszaniny zgodnie z zależnością :

$$B^m = B_{AA} y_A^2 + 2y_A y_S B_{AS} + B_{SS} y_S^2 \qquad /10.2\text{-}1/$$

gdzie :

- B_{AA} - drugi współczynnik wirialny n-heksanolu-1
- B_{SS} - drugi współczynnik wirialny n-heksanu
- B_{AS} - drugi mieszany współczynnik wirialny
- y_A, y_S - ułamki molowe w parze, n-heksanolu-1 i n-heksanu

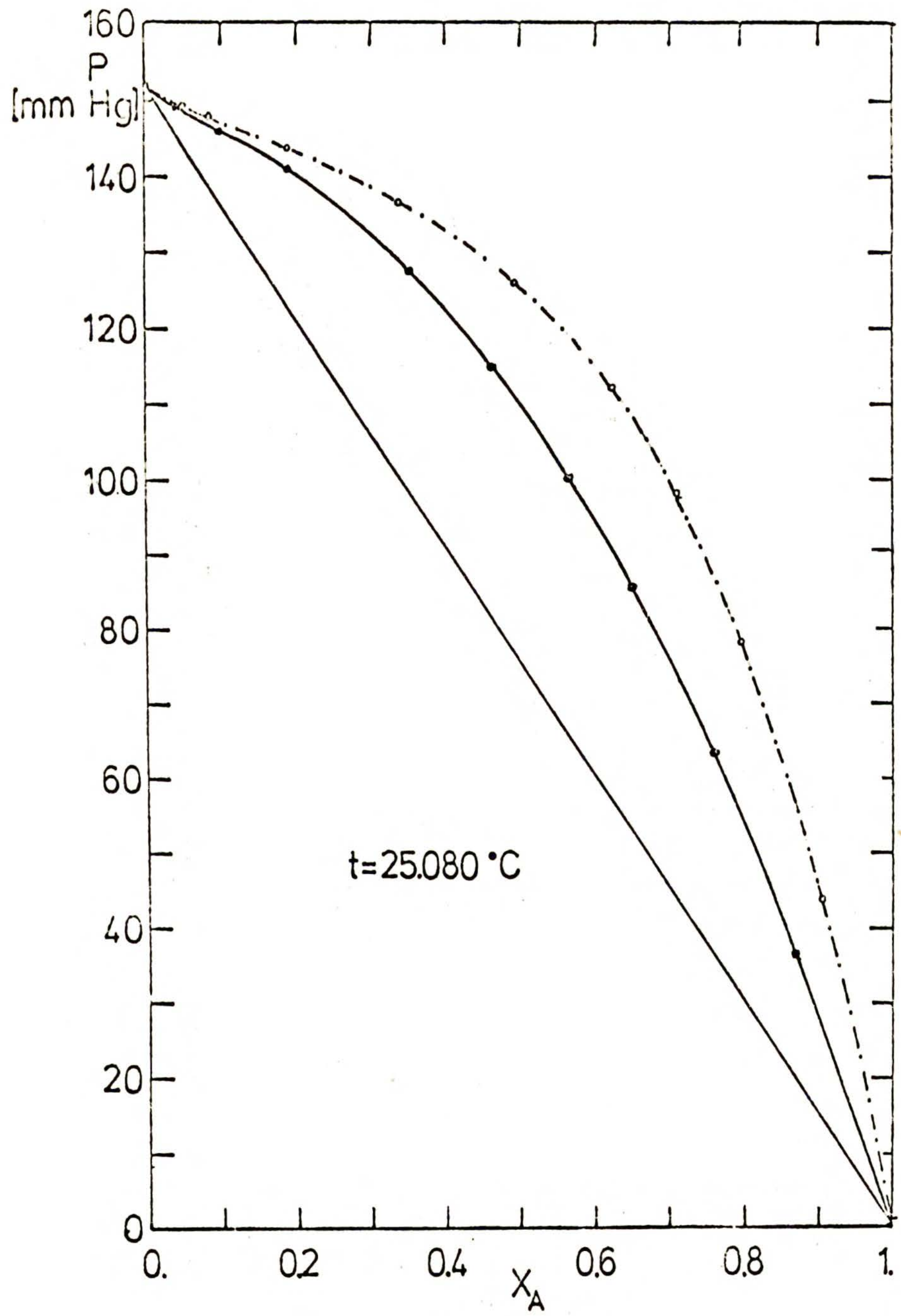
Podstawiając do równania /9.6.3-5/ za B wartość z równania /10.2-1/ otrzymano ilość moli substancji znajdujących się w parze. Uwzględniając skład pary równanie /9.6.3-6/ na ułamek molowy alkoholu w roztworze przyjmie postać :

$$x_A = \frac{n_A - n^g y_A}{n_A + n_S - n^g} \qquad /10.2\text{-}2/$$

Stosując zależność /10.2-2/ obliczono skład roztworu, - ułamki molowe alkoholu, które wraz z odpowiadającymi im zmierzonymi prężnościami pary dla poszczególnych temperatur podano w tabelach 10.2-3 do 10.2-12. W kolumnie trzeciej tych tabel podano wartości objętości parowej obliczonej na podstawie zależności § 9.6.3.

Na rysunku 10.2-1 pokazano - linią przerywaną zależność ciśnienia całkowitego w funkcji ułamka molowego alkoholu w temperaturze 25,080°C. Wykres sporządzono na podstawie danych zamieszczonych w tabeli 10.2-3.

W literaturze znaleziono jedynie jedną pracę dotyczącą układu n-heksanol-1 + n-heksan wykonaną przez Rao[161] w warunkach izobarycznych pod ciśnieniem 760 mm Hg.



Rys. 10.2-1 Zależność ciśnienia całkowitego w funkcji ułamka molowego alkoholu w temperaturze 25,080^{o}C dla :

o n-heksanol-1 + n-heksan

n-dodekanol-1 + n-heksan.

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

Wyniki pomiaru prężności pary.

Tabela 10.2-3

t = 25,080°C T = 298,230 K

p_A^o = 0,86 mm Hg p_S^o = 151,79 mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,05018	149 40	51,19
0,08719	148,01	69,35
0,19053	143,81	81,27
0,34009	136,41	87,72
0,49452	126,01	78,04
0,62411	112,11	81,33
0,71217	97,73	83,64
0,79953	78,03	91,60
0,90555	44,05	89,02

Tabela 10.2-4

t = 30,001°C T = 303,151 K

p_A^o = 1,20 mm Hg p_S^o = 187,11 mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,05019	183,98	50,67
0,08724	182,08	67,77
0,19086	176,96	82,90
0,34100	167,49	87,00
0,49500	154,60	78,40
0,62479	137,26	81,22
0,71295	119,52	83,65
0,80008	95,36	85,97
0,90618	53,75	90,15

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

Wyniki pomiaru prężności pary

Tabela 10.2-5

$t = 34,996^{o}C$ $T = 308,146$ K

$p_A^o = 1,70$ mm Hg $p_S^o = 229,52$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,05020	225,35	50,84
0,08730	223,04	68,52
0,19120	216,42	82,45
0,34220	204,61	87,99
0,49556	188,68	78,61
0,62559	167,28	81,24
0,71381	145,45	82,69
0,80113	115,75	87,95
0,90691	65,15	91,35

Tabela 10.2-6

$t = 40,067^{o}C$ $T = 313,217$ K

$p_A^o = 2,51$ mm Hg $p_S^o = 280,20$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,05022	274,78	50,96
0,08737	271,71	67,84
0,19160	263,42	82,13
0,34348	248,74	87,37
0,49617	229,10	78,04
0,62657	202,64	82,05
0,71484	175,97	82,58
0,80230	139,91	88,86
0,90776	78,51	92,67

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

Wyniki pomiaru prężności pary.

Tabela 10.2-7

$t = 45,063^{o}C$ $T = 318,213$ K

$p_A^o = 3,60$ mm Hg $p_S^o = 338,55$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,05024	331,48	50,55
0,08746	327,69	68,81
0,19212	317,40	81,54
0,34500	299,12	87,53
0,49684	275,24	77,30
0,62768	242,91	82,89
0,71617	210,45	84,34
0,80338	167,18	87,27
0,90821	93,63	86,26

Tabela 10.2-8

$t = 50,006^{o}C$ $T = 323,156$ K

$p_A^o = 5,07$ mm Hg $p_S^o = 405,46$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,05026	396,39	50,40
0,08754	391,60	68,89
0,19259	378,96	82,59
0,34686	356,76	88,86
0,49773	327,55	78,71
0,62890	288,45	83,43
0,71762	249,37	85,61
0,80453	197,85	85,73
0,90920	110,57	87,91

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

Wyniki pomiaru prężności pary.

Tabela 10.2-9

$t = 55,061^{o}C$ $T = 328,211$ K

$p_A^o = 7,12$ mm Hg $p_S^o = 484,38$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,05028	472,82	49,29
0,08766	466,78	70,19
0,19320	451,11	83,00
0,34870	424,78	87,87
0,49860	388,79	78,10
0,63022	341,50	83,26
0,71894	294,79	84,15
0,80581	233,35	84,26
0,91013	130,43	87,04

Tabela 10.2-10

$t = 60,013^{o}C$ $T = 333,163$ K

$p_A^o = 9,75$ mm Hg $p_S^o = 573,18$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,05030	558,59	48,59
0,08776	551,05	69,15
0,19386	531,86	82,94
0,35069	498,27	87,11
0,49960	456,85	78,04
0,63127	400,48	80,09
0,72061	344,75	84,34
0,80757	272,15	85,77
0,91118	152,06	87,00

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

Wyniki pomiaru prężności pary.

Tabela 10.2-11

$t = 65,026^{o}C$ $T = 338,176$ K

$p_A^o = 13,30$ mm Hg $p_S^o = 675,35$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,05035	657,38	52,78
0,08786	647,87	67,83
0,19455	624,40	82,19
0,35348	583,37	88,89
0,50086	534,48	79,29
0,63296	467,28	80,93
0,72215	401,41	82,96
0,80937	315,93	86,31
0,91234	176,36	87,41

Tabela 10.2-12

$t = 69,674^{o}C$ $T = 342,824$ K

$p_A^o = 17,26$ mm Hg $p_S^o = 782,60$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,05037	760,80	52,05
0,08818	749,28	71,22
0,19569	720,74	85,69
0,35657	671,63	90,20
0,50214	615,03	79,57
0,63478	536,07	81,42
0,72427	459,40	84,02
0,81120	360,72	86,80
0,91356	201,22	88,22

10. 3. PRĘŻNOŚCI PAR UKŁADU n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

Zależność ciśnienia całkowitego od składu roztworu zbadano dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan w dziesięciu temperaturach w przedziale 25 - 70°C. Pomiary prowadzono tak samo jak dla układu n-heksanol-1 + n-heksan.

Ze względu na bardzo małe wartości ciśnień, prężności par n-dodekanolu-1 obliczono z zależności podanej przez Deviesa i Kybetta[32] :

$$\log p = a + b \frac{1000}{T} \qquad /10.3\text{-}1/$$

Dla alkoholu n-dodecylowego współczynniki w równaniu /10.3-1/ w przedziale temperatur 24 - 40°C wynoszą :

$$a = 13,633 \qquad b = -4,981 \qquad /10.3\text{-}2/$$

Równanie /10.3-1/ ze współczynnikami /10.3-2/ rozszerzono na temperatury do 70°C. Wyznaczone przez autora doświadczalne wartości prężności pary w temperaturze 65,026 i 69,674°C zgadzają się bardzo dobrze z wielkościami obliczonymi dla tych temperatur z równań /10.3-1/ i /10.3-2/. W tabeli 10.3-1 podano obliczone wartości prężności pary alkoholu n-dodecylowego z równania /10.3-1/ dla badanych temperatur.

Tabela 10.3-1

Prężności pary n-dodekanolu-1 obliczone z równania /10.3-1/.

t [°C]	p [mm Hg]	t [°C]	p [mm Hg]
25,080	0,0009	50,006	0,0165
30,001	0,0016	55,061	0,028
34,996	0,0029	60,013	0,048
40,067	0,0054	65,026	0,08 x/
45,063	0,0095	69,674	0,12 x/

x/ zmierzone bezpośrednio.

Prężności pary alkoholu n-dodecylowego mierzyli Kemme i Kreps[84] oraz Ambrose i Sprake[3, 4]. Pomiary te nie pokrywają się jednak z zakresem temperatur badanych w tej pracy. Obejmują obszar temperatur od 100°C wzwyż.

Pomiary prężności pary układu n-dodekanol-1 + n-heksan wykonano w dwu etapach dla dziewięciu składów roztworu otrzymanych w wyniku użycia ilości moli składników pokazanych w tabeli 10.3-2.

Tabela 10.3-2

Ilości moli n-dodekanolu-1 i n-heksanu użyte w pomiarach.

	n-dodekanol-1	n-heksan
		0,008200
I	0,054621	0,017500
		0,042005
		0,063496
		0,004711
II	0,008133	0,015333
		0,035252
		0,074597
		0,205395

W pomiarach zastosowano naczyńka pomiarowe o objętości 32,23 i 41,59 cm^3 odpowiednio w pierwszej i drugiej turze pomiarów. Skład roztworu wyznaczono z zależności § 9.6.3 przyjmując, że w fazie parowej jest jedynie n-heksan /patrz prężności pary n-dodekanolu-1 tab. 10.3-1/. Otrzymane wyniki zestawiono w tabelach 10.3-3 do 10.3-12. Podobnie jak w przypadku poprzedniego układu podano również objętość fazy parowej V^g oznaczaną dla każdego punktu pomiarowego.

Na rys. 10.2-1 /str. 102 / pokazano linią ciągłą zależność ciśnienia całkowitego w funkcji ułamka molowego n-dodekanolu-1 w temperaturze 25,080°C. Wykres sporządzono na podstawie danych z tab. 10.3-3.

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

Wyniki pomiaru prężności pary.

Tabela 10.3-3

$t = 25,080^{o}C$ $T = 298,230\ K$

$p_A^o = 0,0009$ mm Hg $p_S^o = 151,79$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,03815	149,19	43,10
0,09888	146,30	60,18
0,18973	141,21	67,15
0,35370	127,53	67,97
0,46344	115,13	41,00
0,56668	100,03	43,94
0,64955	85,54	69,60
0,75929	63,62	53,37
0,87090	36,61	52,13

Tabela 10.3-4

$t = 30,001^{o}C$ $T = 303,151\ K$

$p_A^o = 0,0016$ mm Hg $p_S^o = 187,11$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,03816	183,69	42,41
0,09900	180,00	60,15
0,19017	173,58	66,14
0,35511	156,51	67,02
0,46364	141,30	40,80
0,56697	122,65	43,90
0,65325	104,03	70,90
0,75974	77,72	54,71
0,87120	44, 61	52,88

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

Wyniki pomiaru prężności pary.

Tabela 10.3-5

$t = 34,996^{o}C$ $T = 308,146$ K

$p_A^o = 0,0029$ mm Hg $p_S^o = 229,52$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,03818	225,11	42,26
0,09915	220,39	60,11
0,19071	212,31	65,74
0,35726	190,91	69,33
0,46393	172,51	41,06
0,56734	149,52	43,63
0,65748	125,67	70,49
0,76035	94,41	56,35
0,87162	54,08	53,78

Tabela 10.3-6

$t = 40.067^{o}C$ $T = 313,217$ K

$p_A^o = 0,0054$ mm Hg $p_S^o = 280,20$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,03820	274,37	42,00
0,09932	268,40	60,13
0,19138	258,32	65,70
0,35915	231,82	67,83
0,46417	209,52	40,49
0,56770	181,38	43,60
0,66160	150,92	70,37
0,76026	114,08	46,78
0,87203	65,19	54,84

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

Wyniki pomiaru prężności pary.

Tabela 10.3-7

$t = 45,063^oC$ $T = 318,213$ K

$p_A^o = 0,0095$ mm Hg $p_S^o = 338,55$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,03822	330,97	41,70
0,09952	323,43	60,22
0,19217	310,97	66,18
0,36174	278,16	68,51
0,46450	251,69	40,50
0,56813	217,66	43,45
0,66664	178,95	70,31
0,76078	136,44	46,71
0,87254	77,65	56,05

Tabela 10.3-8

$t = 50,006^oC$ $T = 323,156$ K

$p_A^o = 0,0165$ mm Hg $p_S^o = 405,46$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,03824	395,77	41,44
0,09973	386,17	59,97
0,19310	370,87	66,90
0,36468	330,76	69,16
0,46485	299,61	40,46
0,56864	258,69	43,52
0,67226	209,87	70,52
0,76139	161,63	47,02
0,87313	91,63	57,41

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

Wyniki pomiaru prężności pary.

Tabela 10.3-9

$t = 55{,}061\,^{o}C$ $T = 328{,}211$ K

$p_A^o = 0{,}028$ mm Hg $p_S^o = 484{,}38$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,03827	472,00	41,59
0,09998	459,86	59,84
0,19408	440,95	66,64
0,36786	391,84	68,97
0,46527	355,43	40,52
0,56916	306,47	43,07
0,67877	244,64	70,91
0,76204	190,75	47,02
0,87306	108,16	48,38

Tabela 10.3-10

$t = 60{,}013\,^{o}C$ $T = 333{,}163$ K

$p_A^o = 0{,}048$ mm Hg $p_S^o = 573{,}18$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,03829	557,33	40,97
0,10028	542,26	59,92
0,19510	519,10	65,61
0,37178	459,20	69,75
0,46570	417,45	40,12
0,56976	359,38	42,82
0,68512	282,36	70,22
0,76277	222,92	46,98
0,87356	126,05	48,12

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

Wyniki pomiaru prężności pary.

Tabela 10.3-11

$t = 65,026^oC$ $T = 338,176$ K

$p_A^o = 0,08$ mm Hg $p_S^o = 675,35$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,03833	655,85	41,24
0,10065	636,85	61,23
0,19657	608,52	66,98
0,37601	535,70	69,83
0,46618	488,09	39,80
0,57047	419,63	42,94
0,69306	322,98	70,97
0,76350	259,20	46,53
0,87415	146,11	48,00

Tabela 10.3-12

$t = 69,674^oC$ $T = 342,824$ K

$p_A^o = 0,12$ mm Hg $p_S^o = 782,60$ mm Hg

x_A	p_{exp} [mm Hg]	V^g [cm^3]
0,03840	758,80	45,74
0,10103	735,25	62,01
0,19822	701,14	68,74
0,38069	614,06	70,49
0,46670	561,17	39,76
0,57115	481,63	42,77
0,69955	364,34	69,91
0,76433	296,32	46,64
0,87475	166,62	48,12

10.4. OBLICZANIE WSPÓŁCZYNNIKOW AKTYWNOŚCI I NADMIAROWYCH FUNKCJI TERMODYNAMICZNYCH

W rozdz. 5 opisano metody korelacji danych doświadczalnych otrzymanych z izotermicznych pomiarów p-x. § 5.3. zawiera najczęściej stosowane empiryczne i półempiryczne równania opisujące nadmiarową entalpię swobodną i współczynniki aktywności składników roztworu. Zastosowanie tych równań /wyjątek stanowi rów. 5.3-8/ do opisu roztworów zasocjowanych nie daje zadawalających wyników zwłaszcza dla dokładnych danych doświadczalnych. Dla potwierdzenia tego w tabelach 10.4-1 i 10.4-2 pokazano różnicę ciśnień pomiędzy wartościami obliczonymi przy zastosowaniu równań : Redlicha-Kistera /5.3-3/, Wilsona /5.3-4/, NRTL /5.3-6/ oraz równania Van Nessa[211] a wartościami doświadczalnymi dla badanych układów w tej pracy w temperaturze 25,080°C.

Tabela 10.4-1

Wartości $p_{obl}-p_{exp}$ przy zastosowaniu równań Redlicha-Kistera /5.3-3/, Van Nessa[211], Wilsona /5.3-4/ i NRTL /5.3-6/

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

t = 25,080°C   T = 298,230 K

		$p_{obl} - p_{exp}$ [mm Hg]			
x_A	p_{exp} [mm Hg]	Redlich-Kister /4 stałe/	Van Ness /4 stałe/	Wilson	NRTL
0,05018	149,40	-2,628	-1,419	-1,692	-3,162
0,08719	148,01	-3,051	-1,031	-1,826	-4,322
0,19053	143,81	-0,571	0,780	-0,672	-3,751
0,34009	136,41	1,918	0,720	1,132	0,085
0,49452	126,01	-0,392	-0,675	1,183	1,943
0,62411	112,11	-1,158	-0,467	0,287	1,212
0,71217	97,73	0,183	0,392	-0,160	0,257
0,79953	78,03	1,169	0,583	-0,473	-0,753
0,90555	44,05	-0,786	-0,694	-0,491	-1,242
RMS mm Hg		1,624	0,806	1,049	2,361

Tabela 10.4-2

Wartości $p_{obl} - p_{exp}$ przy zastosowaniu równań Redlicha-Kistera /5.3-3/, Van Nessa[211], Wilsona /5.3-4/.

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

t = 25,080°C T = 298,230 K

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl} - p_{exp}$ [mm Hg]		
		Redlich-Kister /4 stałe/	Van Ness /4 stałe/	Wilson
0,03815	149,19	-1,851	-0,904	-0,905
0,09888	146,30	-2,358	-0,285	-0,859
0,18973	141,21	-0,048	0,544	-0,181
0,35370	127,53	1,582	0,131	0,772
0,46344	115,13	-0,460	-0,475	0,452
0,56668	100,03	-0,968	-0,118	0,275
0,64955	85,54	0,048	0,385	0,120
0,75929	63,62	0,952	0,090	-0,653
0,87090	36,61	-0,573	-0,265	-0,600
RMS mm Hg		1,233	0,431	0,602

Najlepszy rezultat dało czteroparametrowe równanie Van Nessa[211] będące odwrotnością równania Redlicha-Kistera na g^E. Stosowane powszechnie w literaturze równanie Wilsona /5.3-4/ do opisu roztworów zasocjowanych dało dość duże odchylenia od ciśnień doświadczalnych.

10.4.1. WYNIKI OBLICZEŃ NUMERYCZNYCH NA PODSTAWIE MODELU ROZTWORÓW ATERMALNIE ZASOCJOWANYCH TYPU MECKE-KEMPTERA /AA-MK/

Model roztworów atermalnie zasocjowanych typu Mecke-Kemptera opracowany[225, 83, 206, 207] był dla układów utworzonych przez alkohole z rozpuszczalnikami obojętnymi. W literaturze rzadko był stosowany do opisu danych doświadczalnych. Większość wyników eksperymentalnych jest przeważnie korelowane równaniami Wilsona, Redlicha-Kistera czy nawet Van Laara.

W pracy tej zastosowano zależności modelu atermalnie zasocjowanego typu Mecke-Kemptera /§ 4.5/ do opisu i korelacji danych eksperymentalnych zbadanych układów : n-heksanol-1 + n-heksan oraz n-dodekanol-1 + n-heksan. W § 4.5 podano podstawowe zależności wynikające z tego modelu. W obliczeniach nie uwzględniano pierwszych członów w równaniach /4.5-8/ reprezentujących nominalne współczynniki aktywności mieszaniny atermalnej niezasocjowanej. Wówczas równania na współczynniki aktywności składników roztworu mają postać :

$$\ln\gamma_A = \frac{1+K}{K}\ln\frac{1+K}{1+K\varphi_A} - \varphi_S$$

$$\ln\gamma_S = R_{21}\varphi_A - \frac{R_{21}}{K}\ln(1+K\varphi_A) \qquad /10.4.1\text{-}1/$$

Dla otrzymania wartości stałych R_{21} i K w równaniach /10.4.1-1/ zastosowano nieliniową metodę typu Barkera[9] wykorzystującą procedurę najmniejszych kwadratów. Ciśnienie całkowite nad roztworem opisano równaniem /3.3.2-11/, w którym odpowiednie współczynniki aktywności wyrażono równaniami /10.4.1-1/, a poprawki na niedoskonałość fazy parowej równaniami /3.3.2-10/. W równaniach /3.3.2-10/ stosowano wartości objętości molowych i współczynników wirialnych z tab. 10.1-1 i 10.1-2. Funkcją minimalizowaną była wielkość :

$$RM = \sum_N (p_{obl} - p_{exp})^2 = \min. \qquad /10.4.1\text{-}2/$$

N - ilość punktów pomiarowych /składów/.

Używając powyższych zależności napisano program dla maszyny matematycznej, który wyznaczał wartości parametrów K i R_{21} spełniające równanie /10.4.1-2/. W programie zastosowano procedurę kolejnych przybliżeń parametrów R_{21} i K. Odpowiednie przyrosty δK i δR_{21} wyznaczano rozwiązując układ równań :

$$\delta K \sum_N \left(\frac{dp}{dk}\right)^2 + \delta R_{21} \sum_N \left(\frac{dp}{dK}\right)\left(\frac{dp}{dR_{21}}\right) = \sum_N \Delta p \left(\frac{dp}{dK}\right)$$

$$\delta K \sum_N \left(\frac{dp}{dK}\right)\left(\frac{dp}{dR_{21}}\right) + \delta R_{21} \sum_N \left(\frac{dp}{dR_{21}}\right)^2 = \sum_N \Delta p \left(\frac{dp}{dR_{21}}\right) \qquad /10.4.1\text{-}3/$$

gdzie : $\Delta p = p_{obl} - p_{exp}$

dp/dK i dp/dR_{21} - oznaczają pochodne ciśnienia obliczonego z równania /3.3.2-11/ względem K i R_{21}.

Dobrane wartości parametrów R_{21} i K spełniające równanie /10.4.1-2/ oraz odpowiadające im średnie błędy kwadratowe ciśnienia /10.4.1-4/ dla poszczególnych temperatur dla wykonanych pomiarów zestawiono w tabeli 10.4.1-1 dla układu n-heksanol-1 + n-heksan i tabeli 10.4.1-2 dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan.

$$RMS = \left[\frac{\sum_N (p_{obl} - p_{exp})^2}{N}\right]^{1/2} \qquad /10.4.1\text{-}4/$$

Otrzymane wartości R_{21} i K /tab. 10.4.1-1 i 10.4.1-2/ zmieniają się płynnie z temperaturą co opisano wielomianem drugiego stopnia

$$X = a_o + a_1 T + a_2 T^2 \qquad /10.4.1\text{-}5/$$

Tabela 10.4.1-1

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

Wartości stałych R_{21} i K dla modelu roztworów atermalnie zasocjowanych typu Mecke-Kemptera /rów. 10,4.1-1/ oraz RMS /rów.10.4.1-4/. $R_{21_{obl}}$ i K_{obl} - wartości obliczone z równania /10.4.1-5/.

T [K]	R_{21}	K	RMS [mm Hg]	$R_{21_{obl}} - R_{21}$	K_{obl} - K
298,230	1,3690	65,6723	0,757	0,0004	- 0,0273
303,151	1,3668	60,0676	0,907	0,0005	- 0,0669
308,146	1,3658	54,5913	1,064	-0,0004	0,0165
313,217	1,3659	49,2072	1,209	-0,0021	0,2721
318,213	1,3628	44,7518	1,347	-0,0003	0,0163
323,156	1,3599	40,5212	1,427	0,0016	- 0,0808
328,211	1,3599	36,7749	1,419	0,0009	- 0,4171
333,163	1,3610	32,4347	1,592	-0,0006	0,2600
338,176	1,3599	29,2194	1,628	0,0003	0,1063
342,824	1,3609	26,5636	1,644	-0,0005	- 0,0569

Tabela 10.4.1-2

Układ: n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

Wartości stałych R_{21} i K dla modelu roztworów atermalnie zasocjowanych typu Mecke-Kemptera /rów. 10.4.1-1/ i RMS /rów. 10.4.1-4/. $R_{21_{obl}}$ i K_{obl} - wartości obliczone z równania /10.4.1-5/

T [K]	R_{21}	K	RMS [mm Hg]	$R_{21_{obl}} - R_{21}$	$K_{obl} - K$
298,230	0,7672	46,1290	0,409	0,0004	0,1052
303,151	0,7651	42,3653	0,449	-0,0005	0,0875
308,146	0,7627	38,8552	0,520	-0,0003	-0,0692
313,217	0,7602	35,5458	0,504	0,0009	-0,3058
318,213	0,7609	32,0599	0,519	-0,0003	-0,1395
323,156	0,7611	28,7703	0,476	-0,0002	0,0359
328,211	0,7610	25,5839	0,413	0,0010	0,2123
333,163	0,7650	22,6945	0,372	-0,0010	0,3246
338,176	0,7663	20,4308	0,352	0,0005	-0,0502
342,824	0,7701	18,2911	0,435	0,0000	-0,2015

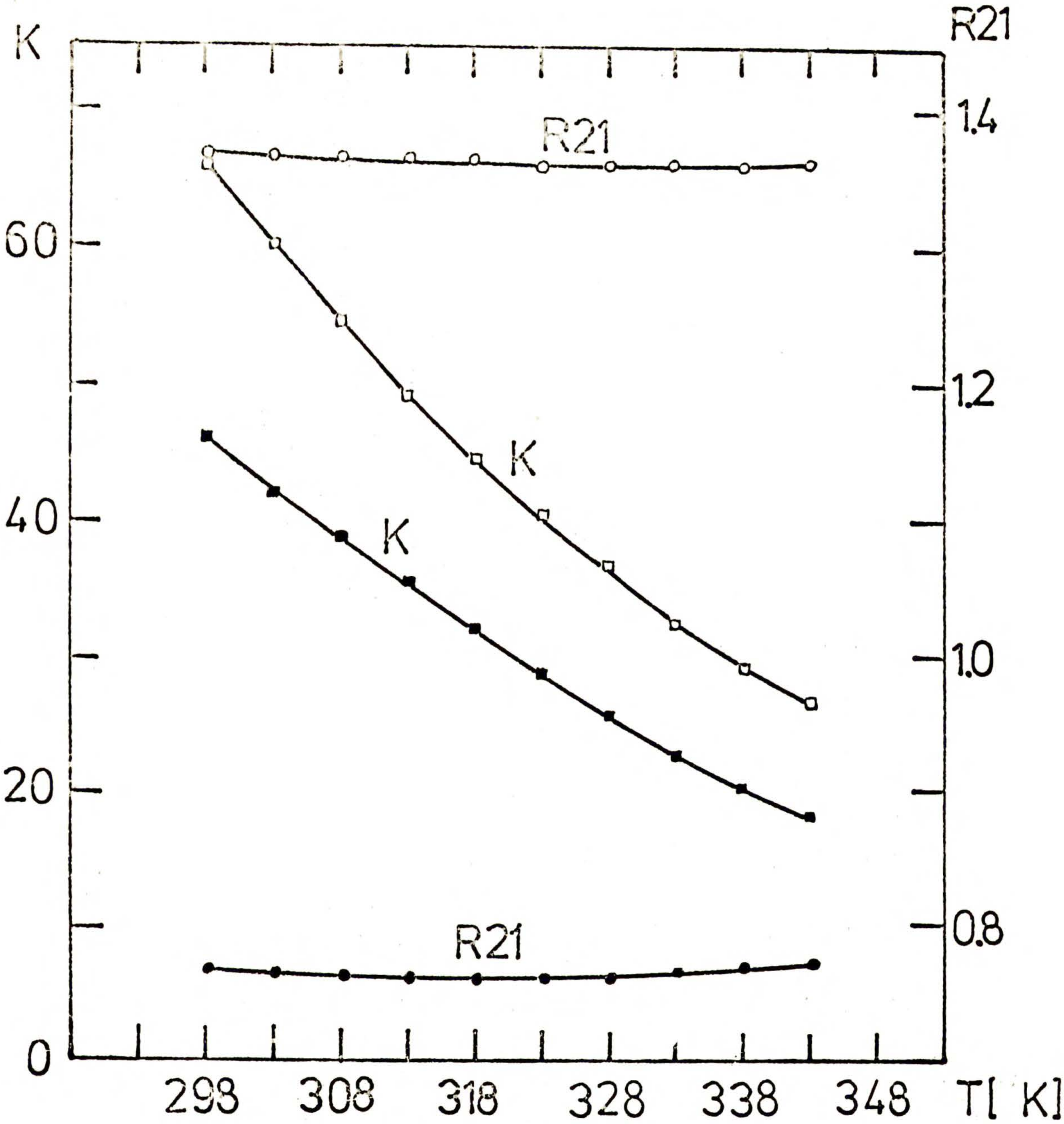
Stosując metodę najmniejszych kwadratów dobrano współczynniki równania /10.4.1-5/, które opisują otrzymane wartości R_{21} i K zamieszczone w tab. 10.4.1-1 i 10.4.1-2, w kolumnie 5 i 6 pokazano dokładność dopasowania R_{21} i K przy zastosowaniu równania /10.4.1-5/ ze współczynnikami z tab. 10.4.1-3.

Tabela 10.4.1-3
Współczynniki wielomianu $X = a_o + a_1T + a_2T^2$

Współczynniki	n-Heksanol-1 + n-heksan		n-Dodekanol-1+n-Heksan	
	R_{21}	K	R_{21}	K
a_o	2,0155	1021,4602	2,4421	588,2691
$a_1 \cdot 10^2$	- 0,38744	- 522,953	- 1,0549	-284,956
$a_2 \cdot 10^5$	0,5727	678,862	1,6544	346,06

Na rys. 10.4.1-1 pokazano zależność R_{21} i K od temperatury. Punkty o i □ oznaczają odpowiednio R_{21} i K dla układu n-heksanol-1 + n-heksan /tab. 10.4.1-1/ a ● i ■ R_{21} i K dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan /tab. 10.4.1-2/. Krzywe reprezentują wielomian /10.4.1-5/ ze współczynnikami z tab. 10.4.1-3.

Mając opisane wartości R_{21} i K w funkcji temperatury obliczono pochodne współczynników aktywności składników roztworu po temperaturze :



Rys. 10.4.1-1. Zależność R_{21} i K od temperatury

o, □ - układ n-heksanol + n-heksan /tab. 10.4.1-1/

●, ■ - układ n-dodekanol + n-heksan /tab. 10.4.1-2/

Krzywe reprezentują wielomian /10.4.1-5/ ze współczynnikami z tab. 10.4.1-3.

$$\frac{d\ln \gamma_A}{dT} = \frac{\varphi_A \cdot \varphi_S}{R_{21}} \left(\frac{1+K}{1+K\varphi_A} - 1 \right) \frac{dR_{21}}{dT} +$$

$$+ \frac{1}{K} \left(1 - \frac{(1+K)\varphi_A}{1+K\varphi_A} - \frac{1}{K} \ln \frac{1+K}{1+K\varphi_A} \right) \frac{dK}{dT} \qquad /10.4.1\text{-}6/$$

$$\frac{d\ln \gamma_S}{dT} = \left[\varphi_A^2 + \frac{\varphi_A \cdot \varphi_S}{1+K\varphi_A} - \frac{1}{K} \ln(1+K\varphi_A) \right] \frac{dR_{21}}{dT} +$$

$$+ \frac{R_{21}}{K} \left[\frac{1}{K} \ln(1+K\varphi_A) - \frac{\varphi_A}{1+K\varphi_A} \right] \frac{dK}{dT} \qquad /10.4.1\text{-}7/$$

gdzie : $\frac{dR_{21}}{dT}$ i $\frac{dK}{dT}$ opisane są równaniem :

$$\frac{dX}{dT} = a_1 + 2a_2 T \qquad /10.4.1\text{-}8/$$

Nadmiarową entalpię roztworu obliczono stosując zależności /3.3.1-4/, /10.4.1-6/ i /10.4.1-7/. Używając wartości R_{21} i K obliczone z równania /10.4.1-5/ ze współczynnikami z tab. 10.4.1-3, obliczono współczynniki aktywności składników roztworu /10.4.1-1/, nadmiarową entalpię swobodną Gibbsa - g^E /3.3.1-2/, nadmiarową entalpię h^E, oraz nadmiarową entropię z zależności :

$$Ts^E = h^E - g^E \qquad /10.4.1\text{-}9/$$

Obliczenia przeprowadzono na maszynie cyfrowej, używając programu napisanego w tym celu. Otrzymane wartości zamieszczono

w tab. 10.4.1-4 do 10.4.1-13 dla układu n-heksanol-1 + n-heksan oraz w tab. 10.4.1-14 do 10.4.1-23 dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan. W tabelach tych w kolumnie trzeciej podano wartości różnic pomiędzy ciśnieniem obliczonym a ciśnieniem doświadczalnym, a w kolumnie czwartej obliczony ułamek molowy alkoholu w fazie parowej. W każdej tabeli obok temperatur podano wartości prężności par czystych składników. Na dole tablic zamieszczono otrzymany średni błąd kwadratowy ciśnienia /10.4.1-4/ oraz wartości RMS 1 równe :

$$\mathrm{RMS1} = \left[\frac{\sum_{N} (p_{obl} - p_{exp})^2}{N-m} \right]^{1/2} \qquad /10.4.1-10/$$

gdzie : m - liczba parametrów w równaniu opisującym ciśnienie /współczynniki aktywności/.

Tabela 10.4.1-4

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 25,080^oC$ $T = 298,230$ $p_A^o = 0,86$ mm Hg $p_S^o = 151,79$ mm Hg

$R_{21} = 1,3694$ $K = 65,6450$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05018	149,40	- 1,262	0,00234	7,74243	1,02542	313,76	301,15	- 12,61
0,08719	148,01	- 1,353	0,00273	5,15108	1,05610	477,94	388,88	- 89,05
0,19053	143,81	- 0,508	0,00327	2,74705	1,16363	781,57	490,21	-291,36
0,34009	136,41	0,856	0,00387	1,73361	1,36762	976,25	503,01	-473,24
0,49452	126,01	0,803	0,00466	1,32885	1,65015	976,41	446,06	-530,35
0,62411	112,11	0,090	0,00573	1,15736	1,96433	855,43	364,77	-490,66
0,71217	97,73	- 0,136	0,00701	1,08603	2,23208	718,79	295,64	-423,15
0,79953	78,03	- 0,229	0,00938	1,03962	2,55449	543,21	216,96	-326,25
0,90555	44,05	- 0,142	0,01806	1,00842	3,04470	279,60	108,52	-171,08

RMS = 0,757 mm Hg RMS1 = 0,858 mm Hg

Tabela : 10,4.1-5

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

t = 30,001 °C T = 303,151 K p_A^o = 1,20 mm Hg p_S^o = 187,11 mm Hg

R_{21} = 1,3673 K = 60,0007

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{exp}-p_{obl}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05019	183,98	- 1,515	0,00260	7,56706	1,02443	313,79	330,42	16,63
0,08724	182,08	- 1,548	0,00306	5,07761	1,05445	479,26	428,95	-50,31
0,19086	176,96	- 0,771	0,00369	2,72706	1,16078	786,67	542,30	- 244,37
0,34100	167,49	1,032	0,00440	1,72566	1,36370	984,19	554,38	- 429,81
0,49500	154,60	0,934	0,00530	1,32641	1,64316	984,55	488,86	- 495,69
0,62479	137,26	0,165	0,00654	1,15600	1,95517	862,37	397,38	- 464,99
0,71295	119,52	- 0,136	0,00801	1,08514	2,22099	724,15	320,56	- 403,59
0,80008	95,36	- 0,264	0,01072	1,03922	2,53958	547,23	234,31	- 312,92
0,90618	53,75	- 0,276	0,02068	1,00827	3,02535	280,61	116,17	- 164,44

RMS = 0,907 mm Hg RMS1 = 1,029 mm Hg

Tabela 10.4.1-6

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 34,996^{o}C$ $T = 308,146$ K $p_A^o = 1,70$ mm Hg $p_S^o = 229,52$ mm Hg

$R_{21} = 1,3654$ $K = 54,6078$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl} - p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05020	225,35	- 1,700	0,00294	7,37870	1,02340	313,34	362,60	49,26
0,08730	223,04	- 1,897	0,00350	4,99734	1,05271	479,99	473,64	- 6,35
0,19120	216,42	- 0,890	0,00427	2,70577	1,15766	790,96	601,37	- 189,59
0,34220	204,61	1,200	0,00511	1,71648	1,35971	991,52	613,14	- 378,38
0,49556	188,68	1,081	0,00617	1,32379	1,63562	992,02	538,19	- 453,83
0,62559	167,28	0,146	0,00762	1,15451	1,94543	868,66	435,04	- 433,62
0,71381	145,45	- 0,183	0,00935	1,08421	2,20906	729,01	349,45	- 379,56
0,80113	115,75	- 0,306	0,01254	1,03862	2,52554	549,81	253,95	- 295,86
0,90691	65,15	- 0,390	0,02420	1,00811	3,00515	281,20	125,01	- 156,19

RMS = 1,064 mm Hg RMS1 = 1,206 mm Hg

Tabela 10.4.1-7

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 40,067^{o}C$ $T = 313,217$ K $p_A^o = 2,51$ mm Hg $p_S^o = 280,20$ mm Hg

$R_{21} = 1,3638$ $K = 49,4793$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl} - p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05022	274,78	- 1,925	0,00347	7,17660	1,02231	312,33	397,67	85,36
0,08737	271,71	- 2,097	0,00418	4,91041	1,05085	479,97	523,09	43,02
0,19160	263,42	- 1,040	0,00516	2,68243	1,15431	794,43	668,03	- 126,40
0,34348	248,74	1,349	0,00621	1,70682	1,35528	997,98	680,13	- 317,85
0,49617	229,10	1,237	0,00751	1,32103	1,62740	998,70	594,82	- 403,88
0,62657	202,64	0,240	0,00931	1,15286	1,93514	874,12	478,33	- 395,79
0,71484	175,97	- 0,182	0,01143	1,08318	2,19652	733,07	382,67	- 350,40
0,80230	139,91	- 0,521	0,01535	1,03799	2,51053	551,80	276,59	- 275,21
0,90776	78,51	- 0,505	0,02969	1,00793	2,98393	281,27	135,13	- 146,14

RMS = 1,208 mm Hg RMS1 = 1,371 mm Hg

Tabela 10.4.1-8

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

t = 45,063 ^{o}C T = 318,213 K p_A^o = 3,60 mm Hg p_S^o = 338,55 mm Hg

R_{21} = 1,3625 K = 44,7681

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05024	331,48	- 2,031	0,00403	6,96714	1,02122	310,77	434,22	123,45
0,08746	327,69	- 2,383	0,00490	4,81820	1,04895	479,22	575,60	96,38
0,19212	317,40	- 1,335	0,00612	2,65675	1,15089	797,05	740,33	- 56,72
0,34500	299,12	1,524	0,00742	1,69622	1,35080	1003,40	753,46	-249,94
0,49684	275,24	1,354	0,00898	1,31816	1,61873	1004,29	657,32	-346,97
0,62768	242,91	0,254	0,01117	1,15109	1,92447	878,54	526,16	-352,38
0,71617	210,45	- 0,136	0,01374	1,08197	2,18405	735,90	419,22	-316,68
0,80338	167,18	- 0,635	0,01847	1,03740	2,49420	553,49	301,91	-251,58
0,90821	93,63	- 0,325	0,03575	1,00782	2,95967	282,23	147,03	-135,20

RMS = 1,347 mm Hg RMS1 = 1,527 mm Hg

Tabela 10.4.1-9

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 50,006^{o}C$ $T = 323,156$ K $p_A^o = 5,07$ mm Hg $p_S^o = 405,45$ mm Hg

$R_{21} = 1,3615$ $K = 40,4404$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05026	396,39	- 2,084	0,00461	6,74978	1,02011	308,67	471,75	163,08
0,08754	391,60	- 2,533	0,00568	4,72107	1,04770	477,66	630,53	152,87
0,19259	378,96	- 1,577	0,00718	2,63063	1,14719	798,39	817,72	19,33
0,34686	356,76	1,408	0,00877	1,68429	1,34638	1007,81	832,83	-174,98
0,49773	327,55	1,605	0,01065	1,31489	1,60987	1008,67	725,44	-283,23
0,62890	288,45	0,412	0,01327	1,14923	1,91324	881,94	578,49	-303,45
0,71762	249,37	0,028	0,01638	1,08071	2,17099	737,79	459,18	-278,61
0,80453	197,85	-0,568	0,02202	1,03679	2,47705	554,48	329,65	-224,83
0,90920	110,57	- 0,358	0,04270	1,00762	2,93695	281,37	159,25	-122,12

RMS = 1,431 mm Hg   RMS1 = 1,622 mm Hg

Tabela 10.4.1-10

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 55,061^{o}C$ $T = 328,211$ K $p_A^o = 7,12$ mm Hg $p_S^o = 484,38$ mm Hg

$R_{21} = 1,3608$ $K = 36,3578$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05028	472,82	- 2,060	0,00526	6,51858	1,01897	305,92	510,49	204,57
0,08766	466,78	- 2,632	0,00658	4,61504	1,04495	475,28	688,58	213,30
0,19320	451,11	- 1,736	0,00843	2,60106	1,14330	798,81	901,73	102,92
0,34870	424,78	0,727	0,01035	1,67216	1,34122	1010,99	920,09	- 90,90
0,49860	388,79	1,785	0,01262	1,31155	1,59994	1012,05	800,97	-211,08
0,63022	341,50	0,604	0,01579	1,14726	1,90089	884,41	636,58	-247,83
0,71894	294,79	0,184	0,01951	1,07952	2,15588	739,29	503,89	-235,40
0,80581	233,35	- 0,392	0,02628	1,03613	2,45845	554,74	360,42	-194,32
0,91013	130,43	- 0,438	0,05091	1,00743	2,91159	280,47	173,01	-107,46

RMS = 1,439 mm Hg RMS1 = 1,631 mm Hg

Tabela 10.4.1-11

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 60{,}013^{o}C$ $T = 333{,}163$ K $p_A^o = 9{,}75$ mm Hg $p_S^o = 573{,}18$ mm Hg

$R_{21} = 1{,}3604$ $K = 32{,}6947$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05030	558,59	- 1,919	0,00592	6,28442	1,01786	302,67	547,30	244,63
0,08776	551,05	- 2,643	0,00750	4,50604	1,04288	472,05	745,16	273,11
0,19386	531,86	- 1,996	0,00977	2,57005	1,13931	798,12	986,37	188,25
0,35069	498,27	2,042	0,01213	1,65947	1,33590	1012,90	1009,24	- 3,66
0,49960	456,85	1,800	0,01478	1,30795	1,58976	1014,10	878,72	- 135,38
0,63127	400,48	0,558	0,01852	1,14554	1,88712	886,24	697,06	- 189,18
0,72061	344,75	0,140	0,02295	1,07814	2,14096	739,34	549,58	- 189,76
0,80757	272,15	- 0,544	0,03099	1,03530	2,44071	553,25	391,32	- 161,93
0,91118	152,06	- 0,592	0,05994	1,00723	2,88571	278,93	186,95	- 91,98

RMS = 1,600 mm Hg RMS1 = 1,814 mm Hg

Tabela 10.4.1-12

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

t = 65,026°C T = 338,176 K p_A^o = 13,30 mm Hg p_S^o = 675,35 mm Hg

R_{21} = 1,3602 K = 29,3257

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05035	657,38	- 1,888	0,00662	6,04104	1,01675	298,95	581,32	282,37
0,08786	647,87	- 2,634	0,00851	4,39080	1,04075	467,95	799,07	331,12
0,19455	624,40	- 2,316	0,01126	2,53705	1,13508	796,22	1070,36	274,14
0,35348	583,37	2,143	0,01413	1,64392	1,33111	1013,96	1098,87	84,91
0,50086	534,48	1,646	0,01723	1,30383	1,57918	1014,86	957,66	-57,20
0,63296	467,28	0,425	0,02168	1,14322	1,87378	886,26	757,88	-128,38
0,72215	401,41	0,271	0,02692	1,07683	2,12418	738,88	596,46	-142,42
0,80937	315,93	-0,536	0,03647	1,03447	2,42137	551,12	422,65	-128,47
0,91234	176,36	- 0,568	0,07057	1,00701	2,85838	276,77	200,80	-75,97

RMS = 1,634 mm Hg RMS1 = 1,852 mm Hg

Tabela 10.4.1-13

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 69,674^{o}C$ $T = 342,824$ K $p_A^o = 17,26$ mm Hg $p_S^o = 782,60$ mm Hg

$R_{21} = 1,3604$ $K = 26,5067$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05037	760,80	- 1,739	0,00718	5,81482	1,01574	295,03	607,05	312,02
0,08818	749,28	- 2,754	0,00936	4,27428	1,03893	464,36	843,21	378,85
0,19569	720,74	- 2,624	0,01260	2,50069	1,13153	794,56	1141,97	347,41
0,35657	671,63	2,048	0,01596	1,62787	1,32698	1014,08	1175,92	161,84
0,50214	615,03	1,165	0,01948	1,29977	1,56901	1014,48	1026,36	11,88
0,63478	536,07	0,102	0,02460	1,14084	1,86121	885,11	810,46	-74,65
0,72427	459,40	- 0,070	0,03063	1,07521	2,10977	736,46	635,88	-100,58
0,81120	360,72	- 0,781	0,04157	1,03364	2,40284	548,29	449,33	-98,96
0,91356	201,22	-0,877	0,08041	1,00679	2,83236	274,12	212,26	-61,86

RMS = 1,648 mm Hg RMS1 = 1,868 mm Hg

Tabela 10.4.1-14

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 25,080^{o}C$ $T = 298,230\ K$ $p_A^o = 0,0009\ mm\,Hg$ $p_S^o = 151,79\ mm\,Hg$

$R_{21} = 0,7676$ $K = 46,2342$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03815	149,19	- 0,577	0,00000	5,91010	1,01820	211,09	221,49	10,40
0,09888	146,30	- 0,537	0,00000	3,02752	1.06633	415,11	345,62	- 69,49
0,18973	141,21	- 0,127	0,00000	1,91581	1,14847	583,98	419,31	- 164,67
0,35370	127,53	. 0,568	0,00000	1,32553	1,30937	679,12	438,29	- 240,30
0,46344	115,13	0,270	0,00000	1,17358	1,42283	653,11	408,74	- 244,37
0,56668	100,03	0,200	0,00001	1,09343	1,53287	584,44	359,99	- 224,45
0,64955	85,54	0,158	0,00001	1,05363	1,62318	505,06	308,83	- 196,23
0,75929	63,62	- 0,490	0,00001	1,02178	1,74520	372,94	226,92	- 146,02
0,87090	36,61	- 0,406	0,00002	1,00549	1,87179	212,51	129,13	- 83,38

RMS = 0,409 mm Hg   RMS1 = 0,463 mm Hg

Tabela 10.4.1-15

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 30,001^oC$ $T = 303,151$ K $p_A^o = 0,016$ mm Hg $p_S^o = 187,11$ mm Hg

$R_{21} = 0,7646$ $K = 42,4528$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03816	183,69	- 0,632	0,00000	5,77576	1,01753	210,81	241,17	30,36
0,09900	180,00	- 0,617	0,00000	2,99426	1,06484	416,35	373,70	- 42,65
0,19017	173,58	- 0,136	0,00000	1,90305	1,14626	587,06	446,42	-140,64
0,35511	156,51	0,626	0,00001	1,32005	1,30643	683,00	454,94	-228,06
0,46364	141,30	0,268	0,00001	1,17188	1,41744	656,96	418,85	-238,11
0,56697	122,65	0,181	0,00001	1,09246	1,52627	587,86	364,85	-223,01
0,65325	104,03	0,109	0,00001	1,05176	1,61917	504,27	308,13	-196,14
0,75974	77,72	- 0,569	0,00002	1,02149	1,73603	374,75	225,92	-148,83
0,87120	44,61	- 0,436	0,00003	1,00541	1,86062	213,42	127,45	- 85,97

RMS = 0,450 mm Hg RMS1 = 0,510 mm Hg

Tabela 10.4.1-16

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n - DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 34,996^{o}C$ $T = 308,146$ K $p_A^o = 0,0029$ mm Hg $p_S^o = 229,52$ mm Hg

$R_{21} = 0,7624$ $K = 38,7860$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03818	225,11	- 0,737	0,00000	5,63489	1,01681	210,20	263,90	53,70
0,09915	220,39	- 0,746	0,00000	2,95998	1,06323	417,17	407,24	- 9,93
0,19071	212,31	- 0,185	0,00001	1,89003	1,14390	589,81	479,90	-109,91
0,35726	190,91	0,732	0,00001	1,31356	1,30392	686,64	476,90	-209,74
0,46393	172,51	0,253	0,00001	1,17030	1,41187	660,63	433,69	-226,94
0,56734	149,52	0,220	0,00001	1,09156	1,51957	591,16	373,44	-217,72
0,65748	125,67	0,069	0,00002	1,04982	1,61552	502,83	309,74	-193,09
0,76035	94,41	- 0,643	0,00003	1,02121	1,72706	376,38	226,77	-149,61
0,87162	54,08	- 0,488	0,00005	1,00533	1,84982	214,19	126,69	- 87,50

RMS = 0,520 mm Hg RMS1 = 0,590 mm Hg

Tabela 10.4.1-17

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 40,067^{o}C$ $T = 313,217$ K $p_A^o = 0,0054$ mm Hg $p_S^o = 280,20$ mm Hg

$R_{21} = 0,7611$ $K = 35,2400$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03820	274,37	- 0,696	0,00001	5,48597	1,01604	209,18	290,21	81,03
0,09932	268,40	- 0,807	0,00001	2,92414	1,06148	417,47	447,48	30,01
0,19138	258,32	- 0,234	0,00001	1,87651	1,14138	592,16	521,46	-70,70
0,35915	231,82	0,711	0,00001	1,30789	1,30077	689,89	506,14	-183,75
0,46417	209,52	0,191	0,00002	1,16893	1,40593	664,09	454,95	-209,14
0,56770	181,38	0,174	0,00002	1,09078	1,51258	594,33	387,20	-207,13
0,66160	150,92	0,065	0,00003	1,04804	1,61147	501,35	315,13	-186,22
0,76026	114,08	- 0,481	0,00004	1,02110	1,71727	378,93	231,00	-147,93
0,87203	65,19	- 0,538	0,00008	1,00527	1,83912	214,99	127,41	- 87,58

RMS = 0,504 mm Hg RMS1 = 0,572 mm Hg

Tabela 10.4.1-18

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

t = 45,063 ^{o}C T = 318,213 K p_A^o = 0,0095 mm Hg p_S^o = 338,55 mm Hg

R_{21} = 0,7606 K = 31,9204

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03822	330,97	- 0,614	0,00001	5,33225	1,01525	207,75	319,78	112,03
0,09952	323,43	- 0,829	0,00001	2,88731	1,05962	417,16	494,41	77,25
0,19217	310,97	- 0,298	0,00001	1,86265	1,13874	593,94	571,54	- 22,40
0,36174	278,16	0,812	0,00002	1,30139	1,29800	692,57	543,20	-149,37
0,46450	251,69	0,138	0,00002	1,16767	1,39984	667,05	483,65	-183,40
0,56813	217,66	0,102	0,00003	1,09007	1,50552	597,11	407,15	-189,96
0,66664	178,95	- 0,005	0,00004	1,04607	1,60826	498,51	324,22	-174,29
0,76078	136,44	- 0,562	0,00006	1,02090	1,70823	380,53	238,28	-142,25
0,87254	77,65	-0, 541	0,00011	1,00520	1,82885	215,55	129,93	- 85,62

RMS = 0,522 mm Hg RMS1 = 0,592 mm Hg

Tabela 10.4.1-19

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 50,006^{o}C$ $T = 323,156\ K$ $p_A^o = 0,0165\ mm\ Hg$ $p_S^o = 405,45\ mm\ Hg$

$R_{21} = 0,7609$ $K = 28,8062$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03824	395,77	- 0,499	0,00001	5,17213	1,01443	205,86	353,07	147,21
0,09973	386,17	- 0,714	0,00001	2,84897	1,05765	416,12	549,25	133,13
0,19310	370,87	- 0,271	0,00002	1,84820	1,13597	595,05	632,00	36,95
0,36468	330,76	0,840	0,00003	1,29465	1,29518	694,55	590,10	-104,45
0,46485	299,61	0,128	0,00004	1,16654	1,39345	669,45	521,72	-147,73
0,56864	258,69	0,214	0,00005	1,08943	1,49823	599,43	434,90	-164,53
0,67226	209,87	0,061	0,00006	1,04402	1,60534	494,62	338,28	-156,34
0,76139	161,63	- 0,491	0,00009	1,02071	1,69917	381,82	249,99	-131,83
0,87313	91,63	- 0,443	0,00017	1,00513	1,81870	215,91	134,80	- 81,11

RMS = 0,476 mm Hg RMS1 = 0,540 mm Hg.

Tabela 10.4.1-20

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 55,061^{o}C$ $T = 328,211$ K $p_A^o = 0,028$ mm Hg $p_S^o = 484,38$ mm Hg

$R_{21} = 0,7620$ $K = 25,7962$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03827	472,00	- 0,274	0,00001	4,99872	1,01356	203,38	391,78	188,40
0,09998	459,86	- 0,567	0,00002	2,80697	1,05548	414,21	615,55	201,34
0,19408	440,95	- 0,170	0,00003	1,83314	1,13281	595,21	707,42	112,21
0,36786	391,84	1,007	0,00004	1,28776	1,29193	695,71	651,30	- 44,41
0,46527	355,43	0,216	0,00005	1,16546	1,38644	671,17	573,17	- 98,00
0,56916	306,47	0,404	0,00007	1,08886	1,49026	601,26	473,84	-127,42
0,67877	244,64	0,273	0,00009	1,04180	1,60258	489,27	359,10	-130,17
0,76204	190,75	- 0,253	0,00013	1,02054	1,68954	382,84	268,02	-114,82
0,87306	108,16	- 0,111	0,00024	1,00513	1,80734	217,22	143,80	- 73,42

RMS = 0,447 mm Hg RMS1 = 0,507 mm Hg

Tabela 10.4.1-21

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 60,013^{o}C$ $T = 333,163$ K $p_A^o = 0,048$ mm Hg $p_S^o = 573,18$ mm Hg

$R_{21} = 0,7640$ $K = 23,0191$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03829	557,33	0,244	0,00002	4,81853	1,01267	200,34	434,77	234,43
0,10028	542,26	- 0,340	0,00003	2,76212	1,05320	411,39	692,26	280,87
0,19510	519,10	- 0,113	0,00004	1,81774	1,12937	594,21	797,45	203,24
0,37178	459,20	1,041	0,00006	1,27998	1,28884	695,78	726,85	31,07
0,46570	417,45	0,067	0,00007	1,16446	1,37895	671,98	638,99	- 32,99
0,56976	359,38	0,382	0,00009	1,08832	1,48186	602,30	524,99	- 77,31
0,68512	282,36	0,175	0,00013	1,03976	1,59909	483,46	388,23	- 95,23
0,76277	222,92	- 0,311	0,00018	1,02038	1,67957	383,39	293,20	- 90,19
0,87356	126,05	- 0,039	0,00035	1,00509	1,79629	217,43	156,14	- 61,29

RMS = 0,415 mm Hg RMS1 = 0,470 mm Hg

Tabela 10.4.1-22

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 65,026^{o}C$ $T = 338,176\ K$ $p_A^o = 0,08$ mm Hg $p_S^o = 675,35$ mm Hg

$R_{21} = 0,7668$ $K = 20,3806$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03833	655,85	0,368	0,00003	4,62424	1,01175	196,60	483,95	287,35
0,10065	636,85	- 0,327	0,00004	2,71161	1,05076	407,51	783,80	376,29
0,19657	608,52	- 0,455	0,00006	1,79909	1,12582	592,30	908,27	315,97
0,37601	535,70	0,704	0,00008	1,27194	1,28519	694,52	823,14	128,62
0,46618	488,09	- 0,308	0,00010	1,16345	1,37062	671,63	724,96	53,33
0,57047	419,63	0,078	0,00013	1,08777	1,47261	602,37	593,21	- 9,16
0,69306	322,98	- 0,061	0,00020	1,03735	1,59612	475,00	426,53	- 48,47
0,76350	259,20	- 0,231	0,00026	1,02024	1,66860	383,47	328,39	- 55,08
0,87415	146,11	0,144	0,00050	1,00504	1,78436	217,27	173,82	- 43,15

RMS = 0,353 mm Hg RMS1 = 0,401 mm Hg

Tabela 10.4.1-23

Wyniki obliczeń modelem AA - MK

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 69,674^{o}C$ $T = 342,824$ K $p_A^o = 0,12$ mm Hg $p_S^o = 782,60$ mm Hg

$R_{21} = 0,7701$ $K = 18,0896$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03840	758,80	0,754	0,00003	4,43160	1,01088	192,59	535,26	342,67
0,10103	735,25	- 0,011	0,00005	2,66020	1,04833	402,70	882,86	480,16
0,19822	701,14	- 0,701	0,00007	1,77953	1,12230	589,32	1032,05	442,73
0,38069	614,06	0,231	0,00011	1,26350	1,28166	691,85	933,55	241,70
0,46670	561,17	- 0,963	0,00013	1,16244	1,36211	669,99	826,03	156,04
0,57115	481,63	- 0,288	0,00018	1,08726	1,46309	601,38	674,86	73,48
0,69955	364,34	- 0,396	0,00026	1,03548	1,59135	467,38	474,83	7,45
0,76433	296,32	- 0,294	0,00034	1,02010	1,65751	382,80	371,74	- 11,06
0,87475	166,62	0,201	0,00066	1,00500	1,77229	216,75	196,07	- 20,68

RMS = 0,517 mm Hg RMS1 = 0,586 mm Hg

- 144 -

10.4.2. WYNIKI OBLICZEŃ NUMERYCZNYCH NA PODSTAWIE ZALEŻNOŚCI MODELU ROZTWORÓW ATERMALNIE ZASOCJOWANYCH TYPU MECKE-KEMPTERA + WZORY VAN LAARA. /"MODEL" AA-MK+VL/

Otrzymane wyniki odchyleń ciśnienia obliczonego od ciśnienia doświadczalnego /tab. 10.4.1-4 do 10.4.1-23/ przy zastosowaniu modelu roztworów atermalnie zasocjowanych typu Mecke-Kemptera, są dużo większe od błędu eksperymentalnego. Chcąc zbliżyć się w opisie ciśnienia jak najbliżej granicy wartości błędu doświadczalnego wprowadzono do opisu współczynników aktywności składników roztworu dodatkowe dwie stałe. Współczynniki aktywności składników roztworu opisano zależnościami :

$$\ln \gamma_A = \frac{1+K}{K} \ln \frac{1+K}{1+K\varphi_A} - \varphi_S + \frac{A \cdot B^2 x_S^2}{(Ax_A + Bx_S)^2}$$

$$\ln \gamma_S = R_{21}\varphi_A - \frac{R_{21}}{K} \ln(1+K\varphi_A) + \frac{A^2 B x_A^2}{(Ax_A + Bx_S)^2} \qquad /10.4.2\text{-}1/$$

Ostatnie człony w równaniach /10.4.2-1/ są wyrażeniami Van Laara na współczynniki aktywności.

Dla otrzymania wartości stałych R_{21}, K, A i B w równaniach /10.4.2-1/, zastosowano nieliniową metodę Barkera[9]. Ciśnienie całkowite nad roztworem opisano równaniem /3.3.2-11/, w którym współczynniki aktywności wyrażono zależnościami /10.4.2-1/, a poprawki na niedoskonałość fazy parowej równaniami /3.3.2-10/. Funkcją minimalizowaną była zależność /10.4.1-2/.

Stosując powyższe równania napisano program dla maszyny matematycznej, który wyznaczał wartości R_{21}, K, A i B spełnia-

jące równanie /10.4.1-2/. W programie zastosowano metodę kolejnych przybliżeń parametrów R_{21}, K, A i B. Odpowiednie przyrosty δR_{21}, δK, δA i δB wyznaczano rozwiązując układ równań :

$$\delta R_{21}\sum_N (dp/dR_{21})^2 + \delta K\sum_N (dp/dR_{21})(dp/dK) + \delta A\sum_N (dp/dR_{21})(dp/dA) + \delta B\sum_N (dp/dR_{21})(dp/dB) = \sum_N \Delta p(dp/dR_{21})$$

$$\delta R_{21}\sum_N (dp/dR_{21})(dp/dK) + \delta K\sum_N (dp/dK)^2 + \delta A\sum_N (dp/dA)(dp/dK) + \delta B\sum_N (dp/dB)(dp/dK) = \sum_N \Delta p(dp/dK) \qquad /10.4.2\text{-}2/$$

$$\delta R_{21}\sum_N (dp/dR_{21})(dp/dA) + \delta K\sum_N (dp/dK)(dp/dA) + \delta A\sum_N (dp/dA)^2 + \delta B\sum_N (dp/dB)(dp/dA) = \sum_N \Delta p(dp/dA)$$

$$\delta R_{21}\sum_N (dp/dR_{21})(dp/dB) + \delta K\sum_N (dp/dK)(dp/dB) + \delta A\sum_N (dp/dA)(dp/dB) + \delta B\sum_N (dp/dB)^2 = \sum_N \Delta p(dp/dB)$$

gdzie : $\Delta p = p_{obl} - p_{exp}$

dp/dR_{21}, dp/dK, dp/dA, dp/dB - są pochodnymi ciśnienia obliczonego /rów. 3.3.2-11/ względem R_{21}, K, A i B.

Dobrane wartości parametrów R_{21}, K, A i B spełniające równanie /10.4.1-2/ oraz odpowiadające im średnie będy kwadratowe ciśnienia /10.4.1-4/ dla wykonanych pomiarów zamieszczono w tab. 10.4.2-1 dla układu n-heksanol-1 + n-heksan i tab. 10.4.2-2 dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan.

Tabela 10.4.2-1

Układ: n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

Wartości stałych R_{21}, K, A i B w równaniach /10.4.2.-1/ oraz RMS /10,4,1-4/.
Wartości R_{21}, K, A i B z indeksem "obl" obliczono z wielomianu /10.4.2-3//kolumny 7-10/.

T [K]	R_{21}	K	A	B	RMS [mm Hg]	$R_{21obl}-R_{21}$	$K_{obl}-K$	$A_{obl}-A$	$B_{obl}-B$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
298,230	0,2421	34,3959	1,34014	1,05976	0,053	0,0028	0,1078	-0,00678	-0,00222
303,151	0,2537	29,6133	1,30301	1,04715	0,099	-0,0057	-0,1871	0,01357	0,00445
308,146	0,2544	25,0060	1,29458	1,04208	0,117	0,0002	-0,0533	-0,00074	0,00012
313,217	0,2623	20,9459	1,27012	1,03239	0,116	0,0020	0,1145	-0,00416	-0,00264
318,213	0,2709	17,6503	1,24706	1,01902	0,142	0,0054	0,1639	-0,01224	-0,00386
323,156	0,2952	15,2610	1,19086	0,99429	0,128	-0,0050	-0,1337	0,01061	0,00471
328,211	0,3430	13,7431	1,09593	0,95020	0,123	-0,0370	-0,8750	0,07078	0,03104
333,163	0,3236	11,1191	1,12775	0,96322	0,289	-0,0011	-0,0352	0,00265	-0,00004
338,176	0,3382	9,6535	1,09805	0,94574	0,395	0,0016	0,0057	-0,00293	-0,00097
342,824	0,3564	8,6186	1,06353	0,92776	0,480	-0,0004	-0,0182	-0,00032	-0,00029

Tabela 10.4.2-2

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

Wartości stałych R_{21}, K, A i B w równaniach /10.4.2-1/ oraz RMS /10.4.1-4/.

Wartości R_{21}, K, A i B z indeksem "obl" obliczono z wielomianu /10.4.2-3/. /kolumny 7-10/.

T [K]	R_{21}	K	A	B	RMS [mm Hg]	$R_{21obl}-R_{21}$	$K_{obl}-K$	$A_{obl}-A$	$B_{obl}-B$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
298,230	0,8140	17,8703	1,19721	0,03892	0,122	-0,0003	0,0023	-0,00391	0,00001
303,151	0,8100	17,2425	1,09606	0,03850	0,125	-0,0001	0,0427	0,00843	-0,00026
308,146	0,8060	16,7575	1,02143	0,03709	0,145	0,0000	-0,2219	-0,01367	0,00121
313,217	0,8020	15,2891	0,91641	0,04083	0,135	0,0001	0,3724	-0,01062	0,00185
318,213	0,7980	14,8924	0,79769	0,03933	0,166	0,0002	-0,1587	0,00694	0,00075
323,156	0,7940	13,9830	0,69692	0,04035	0,181	0,0003	-0,1886	0,00985	0,00108
328,211	0,7900	12,7166	0,62195	0,04356	0,221	0,0004	0,1399	-0,00996	-0,00066
333,163	0,7870	11,8745	0,53264	0,04532	0,276	-0,0004	0,1294	-0,00537	-0,00106
338,176	0,7830	11,4196	0,45711	0,04401	0,311	-0,0003	-0,1679	-0,00444	0,00139
342,824	0,7790	10,6405	0,39570	0,04651	0,378	0,0000	0,0523	0,00044	-0,00043

Otrzymane wartości R_{21}, K, A i B zmieniają się płynnie z temperaturą. Do opisania ich w funkcji temperatury, zastosowano wielomiany trzeciego stopnia :

$$X = a_o + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \qquad /10.4.2-3/$$

W przypadku R_{21} dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan użyto wielomianu pierwszego stopnia. Stosując metodę najmniejszych kwadratów dobrano współczynniki w równaniu /10.4.2-3/, które opisują stałe R_{21}, K, A i B zamieszczone w tab. 10.4.2-1 i 10.4.2-2. Współczynniki wielomianu /10.4.2-3/ podano w tab. 10.4.2-3 i 10.4.2-4 odpowiednio dla układu n-heksanol-1 + n-heksan i n-dodekanol-1 + n-heksan. W tab. 10.4.2-1 i 10.4.2-2 w kolumnach 7 do 10 pokazano dokładność dopasowania wielomianu /10.4.2-3/ ze współczynnikami z tab. 10.4.2-3 i 10.4.2-4 do stałych R_{21}, K, A i B.

Tabela 10.4.2-3

Współczynniki wielomianu /10.4.2-3/

n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

Stałe	a_o	a_1	$a_2 \cdot 10^3$	$a_3 \cdot 10^5$
R_{21}	23,6755	- 0,213019	0,637347	- 0,0625387
K	3471,2511	-27,96985	75,34776	- 6,77406
A	-47,2123	0,453338	-1,393433	0,140547
B	-27,9483	0,239809	-0,728221	0,0725978

Tabela 10.4.2-4

Współczynniki wielomianu /10.4.2-3/

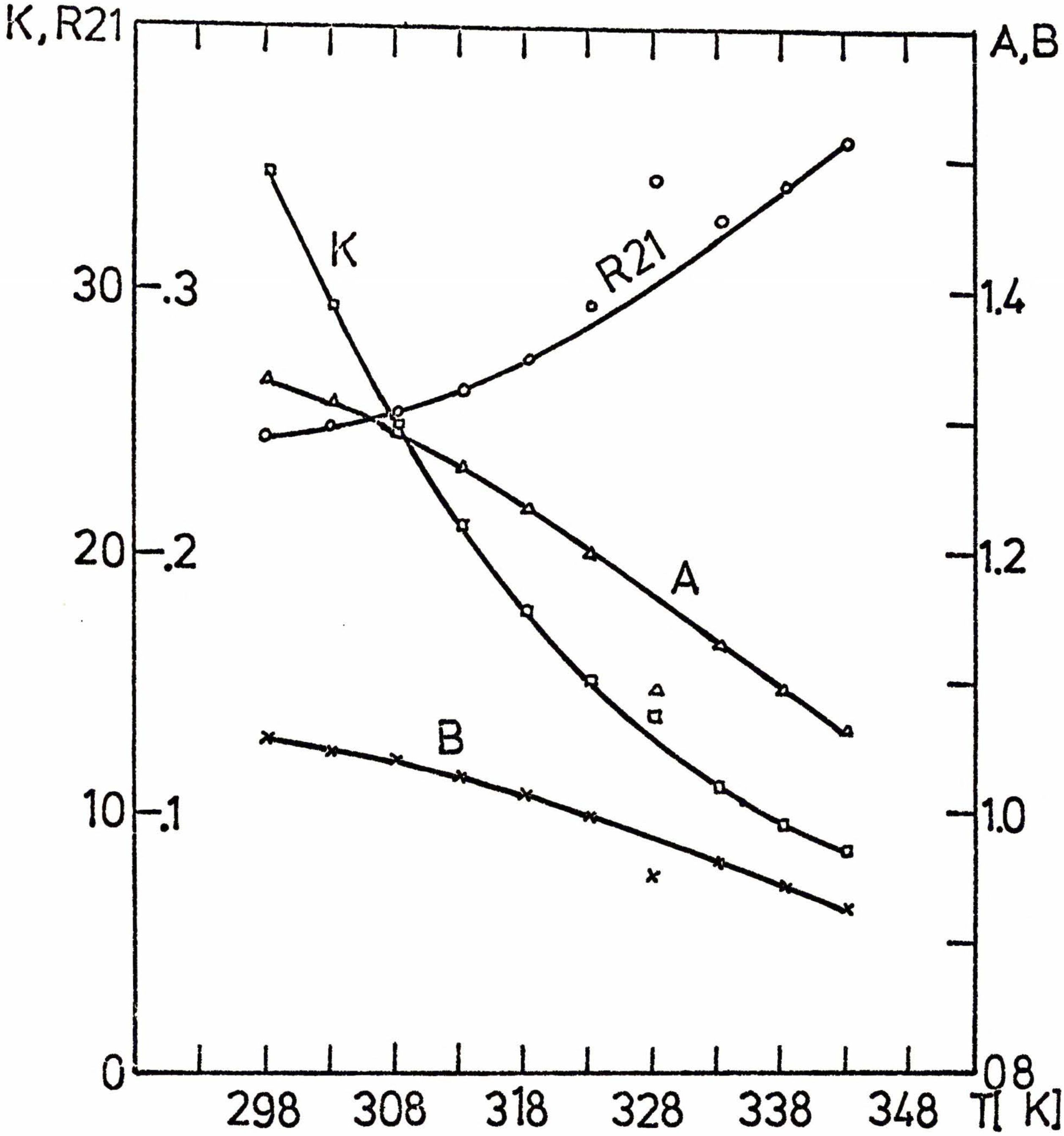
n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

Stałe	a_o	$a_1 \cdot 10^2$	$a_2 \cdot 10^3$	$a_3 \cdot 10^6$
R_{21}	1,0457	- 0,07778	-	-
K	-1873,4419	1804,191	-56,8595	59,1076
A	-115,7788	115,387	-3,73496	3,96024
B	7,7854	-7,16085	0,220603	-0,225615

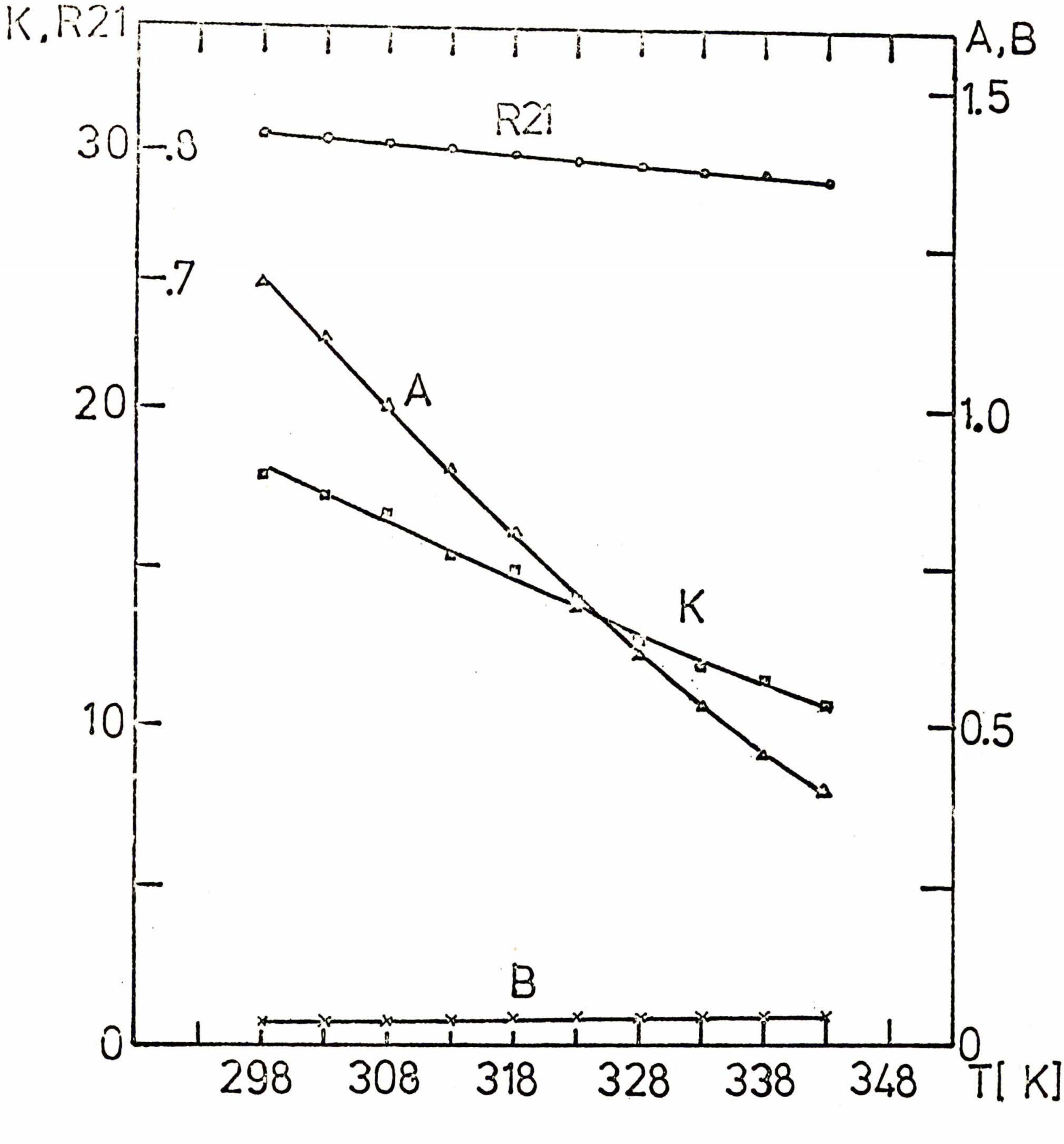
Na rys. 10.4.2-1 pokazano zależność R_{21}, K, A i B od temperatury dla układu n-heksanol-1 + n-heksan. Krzywe opisane są wielomianem /10.4.2-3/ ze współczynnikami z tab. 10.4.2-3. Punkty przedstawiają wartości R_{21}, K, A i B zamieszczone w tab. 10.4.2-1 /kolumna 2-5/. Na rys. 10.4.2-1 widoczny jest dla temperatury 328,211 K wyraźny "odskok" wartości R_{21}, K, A i B od krzywych.

Na rys. 10.4.2-2 pokazano przebieg R_{21}, K, A i B w funkcji temperatury dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan. Krzywe opisane są wielomianem /10.4.2-3/ ze współczynnikami z tab. 10.4.2-4. Punkty reprezentują wartości R_{21}, K, A i B z tab. 10.4.2-2 /kolumny 2-5/.

Mając opisane R_{21}, K, A i B wielomianem /10.4.2-3/ obliczono pochodne współczynników aktywności składników roztworu po temperaturze.



Rys. 10.4.2-1. Zależność R_{21}, K, A i B od temperatury dla układu n-heksanol-1 + n-heksan. Punkty przedstawiają wartości z tab. 10.4.2-1 /kolumna 2-5/, krzywe reprezentują wielomian /10.4.2-3/ ze współczynnikami z tab. 10.4.2-3.



Rys. 10.4.2-2. Zależność R_{21}, K, A i B od temperatury dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan. Punkty przedstawiają wartości z tab. 10,4.2-2 /kolumna 2-5/, krzywe reprezentują wielomian /10.4.2.-3/ ze współczynnikami z tab. 10.4.2-4.

$$\frac{d\ln\gamma_A}{dT} = \frac{\varphi_A\,\varphi_S}{R_{21}}\left[\frac{1+K}{1+K\varphi_A} - 1\right]\frac{dR_{21}}{dT} + \frac{1}{K}\left[1 - \frac{(1+K)\varphi_A}{1+K\varphi_A} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{K}\ln\frac{1+K}{1+K\varphi_A}\right]\frac{dK}{dT} - \frac{B^2x_S^2(Ax_A - Bx_S)}{(Ax_A + Bx_S)^3}\cdot\frac{dA}{dT} + \frac{2A^2Bx_Ax_S^2}{(Ax_A+Bx_S)^3}\cdot\frac{dB}{dT} \qquad /10.4.2\text{-}4/$$

$$\frac{d\ln\gamma_S}{dT} = \left[\varphi_A^2 + \frac{\varphi_A\,\varphi_S}{1+K\varphi_A} - \frac{1}{K}\ln(1+K\varphi_A)\right]\frac{dR_{21}}{dT} + \frac{R_{21}}{K}\left[\frac{1}{K}\ln(1+K\varphi_A)\right.$$

$$\left. - \frac{\varphi_A}{1+K\varphi_A}\right]\frac{dK}{dT} + \frac{2A\cdot B^2x_A^2x_S}{(Ax_A + Bx_S)^3}\cdot\frac{dA}{dT} + \frac{A^2x_A^2(Ax_A - Bx_S)}{(Ax_A + Bx_S)^3}\,\frac{dB}{dT} \qquad /10.4.2\text{-}5/$$

gdzie : $\frac{dR_{21}}{dT}$, $\frac{dK}{dT}$, $\frac{dA}{dT}$ i $\frac{dB}{dT}$ opisane są równaniem :

$$dX/dT = a_1 + 2a_2T + 3a_3T^2 \qquad /10.4.2\text{-}6/$$

Stosując wartości R_{21}, K, A i B wyznaczone z wielomianu /10.4.2-3/ ze współczynnikami z tab. 10.4.2-3 i 10.4.2-4 obliczono współczynniki aktywności składników roztworu /10.4.2-1/, nadmiarową entalpię swobodną g^E /3.3.1-2/, nadmiarową entalpię h^E z równań /3.3.1-4/, /10.4.2-4/, /10.4.2-5/ i /10.4.2-6/ oraz nadmiarową entropię z zależności /10.4.1-9/. Obliczenia przeprowadzono na maszynie matematycznej używając napisanego w tym celu programu. Otrzymane wyniki zamieszczono w tab. 10.4.2-5 do 10.4.2-14 dla układu n-heksanol-1 + n-heksan oraz w tab. 10.4.2-15 do 10.4.2-24 dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan. W tabelach tych w trzeciej kolumnie podano wartości różnic pomiędzy ciśnieniem obliczonym a doświadczalnym. W kolumnie czwartej podano obliczony ułamek molowy alkoholu w fazie parowej. Tabele zawierają wartości R_{21}, K, A i B obliczone z wielomianu /10.4.2-3/, wartości prężności par czystych składników oraz średni błąd kwadratowy ciśnienia RMS /10.4.1-4/ i RMS1 /10.4.1-10/.

Tabela 10.4.2-5

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 25{,}080^{o}C$ $T = 298{,}230\ K$ $p_A^o = 0{,}86$ mm Hg $p_S^o = 151{,}79$ mm Hg

$R_{21} = 0{,}2449$ $K = 34{,}5037$ $A = 1{,}33336$ $B = 1{,}05754$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05018	149,40	- 0,009	0,00224	7,40745	1,03422	328,37	327,95	- 0,42
0,08719	148,01	0,027	0,00257	4,84845	1,06623	486,45	402,09	- 84,36
0,19053	143,81	- 0,034	0,00319	2,68358	1,16757	777,31	496,79	- 280,52
0,34009	136,41	0,084	0,00389	1,74048	1,35987	970,29	510,28	- 460,01
0,49452	126,01	0,020	0,00468	1,33608	1,63987	975,23	440,41	- 534,82
0,62411	112,11	- 0,109	0,00574	1,15964	1,96081	856,80	343,29	- 513,51
0,71217	97,73	0,026	0,00701	1,08628	2,23579	720,39	266,01	- 454,38
0,79953	78,03	0,061	0,00937	1,03912	2,56412	544,13	184,97	- 359,16
0,90555	44,05	- 0,040	0,01806	1,00812	3,05188	279,48	85,60	- 193,88

RMS = 0,055 mm Hg RMS1 = 0,074 mm Hg

Tabela 10.4.2-6

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 30,001^{o}C$ $T = 303,151$ K $p_A^o = 1,20$ mm Hg $p_S^o = 187,11$ mm Hg

$R_{21} = 0,2480$ $K = 29,4262$ $A = 1,31658$ $B = 1,05160$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05019	183,98	- 0,046	0,00250	7,27212	1,03280	328,24	354,30	26,06
0,08724	182,08	0,101	0,00289	4,79117	1,06429	487,86	423,98	- 63,88
0,19086	176,96	- 0,179	0,00361	2,66448	1,16479	782,53	512,80	- 269,73
0,34100	167,49	0,095	0,00442	1,73251	1,35606	978,27	535,16	- 443,11
0,49500	154,60	- 0,044	0,00533	1,33397	1,63272	983,54	475,30	- 508,24
0,62479	137,26	- 0,100	0,00656	1,15863	1,95135	864,10	379,37	- 484,73
0,71295	119,52	0,057	0,00801	1,08565	2,22461	726,20	298,47	- 427,73
0,80008	95,36	0,115	0,01072	1,03890	2,54984	548,62	210,80	- 337,82
0,90618	53,75	- 0,104	0,02067	1,00802	3,03534	280,82	99,01	- 181,81

RMS = 0,101 mm Hg RMS1 = 0,136 mm Hg

Tabela 10.4.2-7

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 34,996^{o}C$ $T = 308,146$ K $p_A^o = 1,70$ mm Hg $p_S^o = 229,52$ mm Hg

$R_{21} = 0,2546$ $K = 24,9527$ $A = 1,29384$ $B = 1,04220$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05020	225,35	- 0,019	0,00284	7,13864	1,03120	327,58	394,68	67,10
0,08730	223,04	0,039	0,00331	4,73602	1,06215	488,85	465,72	- 23,13
0,19120	216,42	- 0,127	0,00417	2,64511	1,16189	787,40	552,78	- 234,62
0,34220	204,61	0,140	0,00513	1,72282	1,35265	985,98	580,45	- 405,53
0,49556	188,68	- 0,071	0,00620	1,33130	1,62558	991,24	524,75	- 466,49
0,62559	167,28	-0, 173	0,00764	1,15730	1,94166	870,66	425,32	- 445,34
0,71381	145,45	0,052	0,00935	1,08491	2,21266	731,37	337,98	- 393,39
0,80113	115,75	0,172	0,01254	1,03841	2,53612	551,53	240,68	- 310,85
0,90691	65,15	-0,143	0,02420	1,00789	3,01689	281,63	114,19	- 167,44

RMS = 0,118 mm Hg RMS1 = 0,158 mm Hg

Tabela 10.4.2-8

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 40,067^oC$ $T = 313,217$ K $p_A^o = 2,51$ mm Hg $p_S^o = 280,20$ mm Hg

$R_{21} = 0,2643$ $K = 21,0604$ $A = 1,26596$ $B = 1,02975$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05022	274,78	- 0,059	0,00339	6,99639	1,02942	326,14	448,24	122,14
0,08737	271,71	0,119	0,00398	4,67964	1,05973	489,00	527,85	38,85
0,19160	263,42	- 0,067	0,00505	2,62457	1,15873	791,61	619,08	- 172,53
0,34348	248,74	0,206	0,00623	1,71228	1,34902	992,92	648,23	- 344,69
0,49617	229,10	- 0,071	0,00755	1,32817	1,61803	998,08	590,01	- 408,07
0,62657	202,64	- 0,131	0,00933	1,15563	1,93153	876,23	481,63	- 394;60
0,71484	175,97	0,093	0,01144	1,08394	2,19997	735,55	384,67	- 350,88
0,80230	139,91	0,046	0,01535	1,03785	2,52091	553,65	275,01	- 278,64
0,90776	78,51	- 0,192	0,02969	1,00774	2,99627	281,83	131,35	- 150,78

RMS = 0,122 mm Hg RMS1 = 0,163 mm Hg

Tabela 10.4.2-9

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 45,063^{o}C$ $T = 318,213$ K $p_A^o = 3,60$ mm Hg $p_S^o = 338,55$ mm Hg

$R_{21} = 0,2763$ $K = 17,8142$ $A = 1,23482$ $B = 1,01516$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05024	331,48	- 0,029	0,00395	6,84086	1,02752	323,80	508,59	184,79
0,08746	327,69	0,069	0,00470	4,61887	1,05711	488,14	603,67	115,53
0,19212	317,40	- 0,150	0,00599	2,60229	1,15537	794,83	705,90	- 88,93
0,34500	299,12	0,317	0,00744	1,70063	1,34531	998,71	733,38	- 265,33
0,49684	275,24	- 0,107	0,00903	1,32473	1,61004	1003,65	666,68	- 336,97
0,62768	242,91	- 0,185	0,01119	1,15373	1,92091	880,52	544,65	- 335,87
0,71617	210,45	0,151	0,01375	1,08274	2,18705	738,27	435,32	- 302,95
0,80338	167,18	- 0,008	0,01847	1,03730	2,50377	555,29	311,81	- 247,48
0,90821	93,63	0,033	0,03574	1,00765	2,97146	282,81	149,23	- 133,58

RMS = 0,148 mm Hg RMS1 = 0,199 mm Hg

Tabela 10.4.2-10

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 50,006^{o}C$ $T = 323,156$ K $p_A^o = 5,07$ mm Hg $p_S^o = 405,46$ mm Hg

$R_{21} = 0,2902$ $K = 15,1273$ $A = 1,20147$ $B = 0,99900$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05026	396,39	- 0,011	0,00455	6,66613	1,02556	320,57	567,63	247,06
0,08754	391,60	0,085	0,00548	4,55132	1,05429	486,07	683,56	197,49
0,19259	378,96	- 0,210	0,00704	2,57978	1,15153	796,48	803,26	6,78
0,34686	356,76	0,127	0,00879	1,68762	1,34150	1003,27	827,49	- 175,78
0,49773	327,55	- 0,031	0,01070	1,32078	1,60171	1007,79	748,27	- 259,52
0,62890	288,45	- 0,137	0,01330	1,15167	1,90951	883,57	609,63	- 273,94
0,71762	249,37	0,280	0,01639	1,08143	2,17320	739,86	486,76	- 253,40
0,80453	197,85	0,072	0,02202	1,03672	2,48527	556,07	348,38	- 207,69
0,90920	110,57	0,011	0,04269	1,00747	2,94725	281,87	166,15	- 115,72

RMS = 0,138 mm Hg RMS1 = 0,185 mm Hg

Tabela 10.4.2-11

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

t = 55,061 °C T = 328,211 K p_A^o = 7,12 mm Hg p_S^o = 484,38 mm Hg

R_{21} = 0,3060 K = 12,8681 A = 1,16581 B = 0,98124

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05028	472,82	0,020	0,00522	6,46633	1,02354	316,40	616,92	300,42
0,08766	466,78	0,075	0,00637	4,47259	1,05129	482,84	756,64	273,80
0,19320	451,11	- 0,238	0,00828	2,55425	1,14731	796,95	899,12	102,17
0,34870	424,78	- 0,655	0,01037	1,67446	1,33680	1006,43	919,98	- 86,45
0,49860	388,79	- 0,063	0,01267	1,31673	1,59221	1010,77	826,74	- 184,03
0,63022	341,50	- 0,103	0,01582	1,14946	1,89684	885,56	670,56	- 215,00
0,71894	294,79	0,348	0,01952	1,08018	2,15708	740,93	533,94	- 206,99
0,80581	233,35	0,213	0,02628	1,03607	2,46501	556,02	381,56	- 174,46
0,91013	130,43	- 0,087	0,05091	1,00730	2,91991	280,84	181,33	- 99,51

RMS = 0,275 mm Hg RMS1 = 0,368 mm Hg

Tabela 10.4.2-12

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 60,013^{o}C$ $T = 333,163$ K $p_A^o = 9,75$ mm Hg $p_S^o = 573,18$ mm Hg

$R_{21} = 0,3225$ $K = 11,0839$ $A = 1,13040$ $B = 0,96318$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05030	558,59	0,119	0,00590	6,25488	1,02163	311,75	643,37	331,62
0,08776	551,05	0,087	0,00731	4,38802	1,04831	478,72	804,40	325,68
0,19386	531,86	- 0,407	0,00961	2,52767	1,14294	796,29	969,91	173,62
0,35069	498,27	0,566	0,01214	1,66102	1,33189	1008,41	988,56	- 19,85
0,49960	456,85	- 0,240	0,01483	1,31249	1,58250	1012,56	883,76	-128,80
0,63127	400,48	- 0,303	0,01855	1,14752	1,88293	886,99	714,17	-172,82
0,72061	344,75	0,219	0,02296	1,07874	2,14143	740,61	566,45	-174,16
0,80757	272,15	0,021	0,03099	1,03525	2,44595	554,27	403,26	-151,01
0,91118	152,06	- 0,263	0,05993	1,00711	2,89238	279,20	191,08	- 88,12

RMS = 0,293 mm Hg RMS1 = 0,393 mm Hg

Tabela 40.4.2-13

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 65,026^{o}C$ $T = 338,176$ K $p_A^o = 13,30$ mm Hg $p_S^o = 675,35$ mm Hg

$R_{21} = 0,3398$ $K = 9,6592$ $A = 1,09512$ $B = 0,94477$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05035	657,38	0,103	0,00661	6,03459	1,01986	306,97	639,86	332,89
0,08786	647,87	0,112	0,00833	4,29785	1,04540	474,10	814,68	340,58
0,19455	624,40	- 0,585	0,01110	2,50017	1,13846	794,93	997,96	203,03
0,35348	583,37	0,692	0,01414	1,64521	1,32775	1010,15	1015,38	5,23
0,50086	534,48	- 0,425	0,01729	1,30788	1,57289	1013,63	904,55	-109,08
0,63296	467,28	- 0,427	0,02171	1,14501	1,87023	887,10	728,21	-158,99
0,72215	401,41	0,404	0,02693	1,07738	2,12487	740,16	576,44	-163,72
0,80937	315,93	0,103	0,03647	1,03442	2,42646	552,14	408,65	-143,49
0,91234	176,36	- 0,200	0,07056	1,00690	2,86483	277,05	192,85	-84,20

RMS = 0,397 mm Hg RMS1 = 0,533 mm Hg

Tabela 10,4.2-14

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 69,674^{o}C$ $T = 342,824$ K $p_A^o = 17,26$ mm Hg $p_S^o = 782,60$ mm Hg

$R_{21} = 0,3560$ $K = 8,6368$ $A = 1,06385$ $B = 0,92805$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,05037	760,80	0,266	0,00721	5,63905	1,01841	302,73	605,62	302,89
0,08818	749,28	0,102	0,00922	4,20839	1,04309	470,84	783,24	312,40
0,19569	720,74	- 0,569	0,01245	2,47078	1,13498	794,82	971,69	176,87
0,35657	671,63	0,946	0,01598	1,62956	1,32475	1012,06	987,44	- 24,62
0,50214	615,03	- 0,538	0,01954	1,30358	1,56450	1014,59	878,18	- 136,41
0,63478	536,07	- 0,343	0,02464	1,14253	1,85956	886,87	704,80	- 182,07
0,72427	459,40	0,479	0,03064	1,07573	2,11234	738,42	556,43	- 181,99
0,81120	360,72	0,220	0,04157	1,03361	2,40981	549,76	393,68	- 156,08
0,91356	201,22	-0,311	0,08040	1,00669	2,84108	274,63	185,02	- 89,61

RMS = 0,480 mm Hg RMS1 = 0,645 mm Hg

Tabela 10.4.2-15

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 25,080^{o}C$ $T = 298,230\ K$ $p_A^o = 0,0009$ mm Hg $p_S^o = 151,79$ mm Hg

$R_{21} = 0,8137$ $K = 17,8726$ $A = 1,19330$ $B = 0,03893$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03815	149,19	0,014	0,00000	5,77233	1,02225	218,33	244,48	26,15
0,09888	146,30	0,009	0,00000	2,94705	1,07033	416,86	338,52	- 78,34
0,18973	141,21	- 0,104	0,00000	1,90643	1,14866	582,01	392,42	- 189,59
0,35370	127,53	0,134	0,00000	1,33351	1,30494	678,95	406,49	- 272,46
0,46344	115,13	- 0,105	0,00001	1,18053	1,41820	655,56	381,07	- 274,49
0,56668	100,03	0,033	0,00001	1,09829	1,53031	588,89	337,97	- 250,92
0,64955	85,54	0,196	0,00001	1,05688	1,62391	510,41	291,69	- 218,72
0,75929	63,62	- 0,224	0,00001	1,02333	1,75256	378,30	216,08	- 162,22
0,87090	36,61	- 0,081	0,00002	1,00594	1,88860	216,32	123,95	- 92,37

RMS = 0,123 mm Hg RMS1 = 0,165 mm Hg

Tabela 10.4.2-16

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 30{,}001\,^{o}C$ $T = 303{,}151$ K $p_A^o = 0{,}0016$ mm Hg $p_S^o = 187{,}11$ mm Hg

$R_{21} = 0{,}8099$ $K = 17{,}2852$ $A = 1{,}10449$ $B = 0{,}03824$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03816	183,69	0,033	0,00000	5,66712	1,02122	217,77	268,18	50,41
0,09900	180,00	0,023	0,00000	2,92191	1,06864	418,33	357,21	- 61,12
0,19017	173,58	- 0,091	0,00000	1,89504	1,14656	585,57	411,45	-174,12
0,35511	156,51	0,145	0,00001	1,32794	1,30242	683,35	428,16	-255,19
0,46364	141,30	- 0,140	0,00001	1,17869	1,41335	659,83	402,73	-257,10
0,56697	122,65	0,019	0,00001	1,09721	1,52427	592,63	357,80	-234,83
0,65325	104,03	0,200	0,00001	1,05487	1,62057	509,89	306,86	-203,03
0,75974	77,72	- 0,225	0,00002	1,02300	1,74377	380,26	228,95	-151,31
0,87120	44,61	- 0,033	0,00003	1,00584	1,87757	217,31	131,33	- 85,98

RMS = 0,126 mm Hg RMS1 = 0,168 mm Hg

Tabela 10.4.2-17

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 34,996^{o}C$ $T = 308,146\ K$ $p_A^o = 0,0029\ mm\ Hg$ $p_S^o = 229,52\ mm\ Hg$

$R_{21} = 0,8060$ $K = 16,5356$ $A = 1,00776$ $B = 0,03830$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03818	225,15	- 0,028	0,00000	5,56408	1,02002	216,74	302,81	86,07
0,09915	220,39	- 0,008	0,00000	2,89696	1,06680	419,45	392,08	- 27,37
0,19071	212,31	- 0,091	0,00001	1,88286	1,14441	588,87	445,75	- 143,12
0,35726	190,91	0,224	0,00001	1,32094	1,30047	687,40	461,47	- 225,93
0,46393	172,51	- 0,177	0,00001	1,17669	1,40836	663,69	433,96	- 229,73
0,56734	149,52	0,068	0,00001	1,09603	1,51803	595,98	385,24	- 210,74
0,65748	125,67	0,213	0,00002	1,05269	1,61738	508,43	327,41	- 181,02
0,76035	94,41	- 0,226	0,00003	1,02262	1,73473	381,81	245,85	- 135,96
0,87162	54,08	- 0,014	0,00005	1,00574	1,86617	217,98	140,80	- 77,18

RMS = 0,146 mm Hg RMS1 = 0,196 mm Hg

Tabela 10.4.2-18

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 40,067^oC$ $T = 313,217$ K $p_A^o = 0,0054$ mm Hg $p_S^o = 280,20$ mm Hg

$R_{21} = 0,8021$ $K = 15,6615$ $A = 0,90579$ $B = 0,03898$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03820	274,37	0,008	0,00001	5,45378	1,01866	215,04	349,52	134,48
0,09932	268,40	0,011	0,00001	2,87149	1,06472	419,93	446,64	26,71
0,19138	258,32	- 0,074	0,00001	1,86980	1,14209	591,68	498,65	- 93,03
0,35915	231,82	0,196	0,00001	1,31437	1,29789	690,82	508,59	- 182,23
0,46417	209,52	- 0,255	0,00002	1,17465	1,40294	667,03	476,37	- 190,66
0,56770	181,38	0,024	0,00002	1,09482	1,51133	598,86	421,45	- 177,41
0,66160	150,92	0,247	0,00003	1,05059	1,61342	506,59	354,33	- 152,26
0,76026	114,08	- 0,017	0,00004	1,02239	1,72429	383,98	268,03	- 115,95
0,87203	65,19	- 0,014	0,00008	1,00564	1,85404	218,51	152,70	- 65,81

RMS = 0,138 mm Hg RMS1 = 0,185 mm Hg

Tabela 10.4.2-19

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 45,063^{o}C$ $T = 318,213\ K$ $p_A^o = 0,0095$ mm Hg $p_S^o = 338,55$ mm Hg

$R_{21} = 0,7982$ $K = 14,7337$ $A = 0,80463$ $B = 0,04008$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03822	330,97	0,015	0,00001	5,33035	1,01718	212,56	403,56	191,00
0,09952	323,43	0,006	0,00001	2,84541	1,06237	419,47	518,09	98,62
0,19217	310,97	- 0,083	0,00001	1,85624	1,13953	593,66	568,11	- 25,55
0,36174	278,16	0,295	0,00002	1,30672	1,29560	693,35	566,94	-126,41
0,46450	251,69	- 0,331	0,00002	1,17253	1,39723	669,52	527,67	-141,85
0,56813	217,66	- 0,074	0,00003	1,09356	1,50430	600,99	464,29	-136,70
0,66664	178,95	0,180	0,00004	1,04823	1,60992	503,06	384,71	-118,35
0,76078	136,44	- 0,096	0,00006	1,02203	1,71409	384,92	292,95	- 91,97
0,87254	77,65	- 0,005	0,00011	1,00552	1,84158	218,63	166,09	- 52,54

RMS = 0,167 mm Hg RMS1 = 0,224 mm Hg

Tabela 10.4.2-20

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 50,006^{o}C$ $T = 323,156\ K$ $p_A^o = 0,0165\ mm\ Hg$ $p_S^o = 405,46\ mm\ Hg$

$R_{21} = 0,7943$ $K = 13,7944$ $A = 0,70677$ $B = 0,04143$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03824	395,77	- 0,023	0,00001	5,18708	1,01565	209,27	457,56	248,29
0,09973	386,17	0,038	0,00001	2,81777	1,05971	417,88	599,66	181,78
0,19310	370,87	- 0,049	0,00002	1,84216	1,13665	594,65	648,86	54,21
0,36468	330,76	0,309	0,00003	1,29869	1,29311	694,86	631,94	- 62,92
0,46485	299,61	- 0,386	0,00004	1,17041	1,39106	671,12	583,93	- 87,19
0,56864	258,69	- 0,027	0,00005	1,09227	1,49683	602,33	510,35	- 91,98
0,67226	209,87	0,194	0,00006	1,04575	1,60636	498,18	415,63	- 82,55
0,76139	161,63	- 0,087	0,00009	1,02165	1,70344	385,32	318,97	- 66,35
0,87313	91,63	0,054	0,00017	1,00540	1,82863	218,39	179,84	- 38,55

RMS = 0,181 mm Hg RMS1 = 0,244 mm Hg

Tabela 10.4.2-21

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

t = 55,061 °C T = 328,211 K p_A^o = 0,028 mm Hg p_S^o = 484,38 mm Hg

R_{21} = 0,7904 K = 12,8565 A = 0,61199 B = 0,04290

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03827	472,00	- 0,026	0,00001	5,01672	1,01409	205,13	501,92	296 79
0,09998	459,86	- 0,032	0,00002	2,78635	1,05671	415,06	680,69	265,63
0,19408	440,95	- 0,014	0,00003	1,82778	1,13321	594,44	732,21	137,77
0,36786	391,84	0,450	0,00004	1,29044	1,29010	695,35	696,50	1,15
0,46527	355,43	- 0,357	0,00005	1,16824	1,38420	671,85	639,04	- 32,81
0,56916	306,47	0,060	0,00007	1,09098	1,48859	602,97	554,50	- 48,47
0,67877	244,64	0,295	0,00009	1,04308	1,60272	491,62	442,37	- 49,25
0,76204	190,75	0,019	0,00013	1,02127	1,69196	385,25	343,00	- 42,25
0,87306	108,16	0,287	0,00024	1,00534	1,81400	219,00	193,25	- 25,75

RMS = 0,237 mm Hg RMS1 = 0,318 mm Hg

Tabela 10.4.2-22

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 60,013^{o}C$ $T = 333,163$ K $p_A^o = 0,048$ mm Hg $p_S^o = 573,18$ mm Hg

$R_{21} = 0,7866$ $K = 12,0039$ $A = 0,52727$ $B = 0,04426$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03829	557,33	0,235	0,00002	4,83207	1,01265	200,59	520,69	320,10
0,10028	542,26	- 0,116	0,00003	2,75161	1,05364	411,36	736,47	325,11
0,19510	519,10	- 0,063	0,00004	1,81361	1,12948	593,19	794,74	201,55
0,37178	459,20	0,509	0,00006	1,28144	1,28735	694,94	741,96	47,02
0,46570	417,45	- 0,512	0,00007	1,16618	1,37704	671,83	677,48	5,65
0,56976	359,38	- 0,036	0,00010	1,08972	1,48014	602,94	584,00	- 18,94
0,68512	282,36	0,076	0,00013	1,04061	1,59852	484,69	456,49	- 28,20
0,76277	222,92	- 0,202	0,00018	1,02089	1,68039	384,75	357,84	- 26,91
0,87356	126,05	0,220	0,00035	1,00524	1,79998	218,51	200,77	- 17,74

RMS = 0,277 mm Hg RMS1 = 0,371 mm Hg

Tabela 10.4.2-23

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$t = 65,026^oC$ $T = 338,176$ K $p_A^o = 0,08$ mm Hg $p_S^o = 675,35$ mm Hg

$R_{21} = 0,7827$ $K = 11,2517$ $A = 0,45267$ $B = 0,04540$

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03833	655,85	0,139	0,00003	4,64027	1,01139	196,03	499,39	303,36
0,10065	636,85	- 0,384	0,00004	2,71239	1,05067	407,36	740,12	332,76
0,19657	608,52	- 0,395	0,00006	1,79709	1,12593	591,91	808,76	216,85
0,37601	535,70	0,447	0,00008	1,27238	1,28457	694,04	747,30	53,26
0,46618	488,09	- 0,640	0,00010	1,16419	1,36968	671,43	681,28	9,85
0,57047	419,63	- 0,204	0,00014	1,08845	1,47162	602,57	584,53	- 18,04
0,69306	322,98	- 0,154	0,00020	1,03779	1,59566	475,56	446,22	- 29,34
0,76350	259,20	- 0,204	0,00026	1,02052	1,66877	384,12	355,79	- 28,33
0,87415	146,11	0,284	0,00050	1,00513	1,78606	217,82	198,91	- 18,91

RMS = 0,352 mm Hg RMS1 = 0,473 mm Hg

Tabela 10.4.2-24

Wyniki obliczeń modelem AA - MK + VL

Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

t = 69,674 ^{o}C T = 342,824 K p_A^o = 0,12 mm Hg p_S^o = 782,60 mm Hg

R_{21} = 0,7790 K = 10,6928 A = 0,39614 B = 0,04608

x_A	p_{exp} [mm Hg]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	y_A	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	h^E [J/mol]	Ts^E [J/mol]
0,03840	758,80	0,450	0,00003	4,47467	1,01048	192,55	431,15	238,60
0,10103	735,25	-0,044	0,00005	2,67529	1,04828	404,21	667,64	263,43
0,19822	701,14	-0,168	0,00007	1,78075	1,12315	591,44	745,09	153,65
0,38069	614,06	0,849	0,00011	1,26329	1,28295	693,44	690,78	- 2,66
0,46670	561,17	-0,458	0,00013	1,16241	1,36334	671,33	632,36	-38,97
0,57115	481,63	0,093	0,00018	1,08734	1,46425	602,47	542,61	-59,86
0,69955	364,34	-0,113	0,00026	1,03557	1,59258	468,22	407,63	-60,59
0,76433	296,32	-0,048	0,00034	1,02017	1,65889	383,51	330,11	-53,40
0,87475	166,62	0,374	0,00066	1,00503	1,77413	217,18	184,46	-32,72

RMS = 0,384 mm Hg RMS1 = 0,515 mm Hg

10.4.3. WYNIKI OBLICZEŃ NUMERYCZNYCH PRZY PRZYJĘCIU MODELU SIATKOWEGO BARKERA

Roztwory tworzone przez n-alkohole z n-alkanami w ujęciu teorii siatkowej Barkera /§ 4.6/ badali Kuo, Robinson i Chao[102]. Autorzy ci podali dla temperatury 30°C zestaw energii w J/mol U_{AS} = - 15666, $U_{IS} < 1$, U_{IO} = - 1944, U_{SO} = - 1074, U_{IH} = - 1057, U_{SH} = - 1049. Zestaw powyższych energii zastosowano do opisu danych równowagi ciecz - para układów badanych w niniejszej pracy. W tabeli 10.4.3-1 podano dla układu n-heksanol-1 + n-heksan w temperaturze 30°C wartości różnic p, g^E, h^E i Ts^E otrzymane w wyniku odjęcia od wartości obliczonych przy zastosowaniu modelu siatkowego Barkera, wartości zamieszczanych w tab. 10.4.2-6. Dla tych samych energii oddziaływań podano w tab. 10.4.3-2 dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan różnice p, g^E, h^E i Ts^E uzyskane z odjęcia od wartości otrzymanych z modelu siatkowego Barkera, wielkości zamieszczonych w tab. 10.4.2-16.

Zestaw energii podany przez Kuo, Robinsona i Chao[102] opisał dobrze w modelu siatkowym Barkera w obu zbadanych układach ciepło mieszania dając średni błąd kwadratowy 26,80 i 22,68 J/mol odpowiednio dla układu n-heksanol-1 + n-heksan i n-dodekanol-1 + n-heksan. Gorzej opisane są wartości ciśnienia całkowitego i nadmiarowej entalpii swobodnej zwłaszcza w układzie n-dodekanol-1 + n-heksan. Odpowiednie wartości RMS dla obu układów są : ciśnienia 2,78 i 9,41 mm Hg i nadmiarowej entalpii swobodnej 31,14 i 152,59 J/mol. Chcąc uzyskać rozsądne wartości RMS w układzie n-dodekanol-1 + n-heksan musiano zmienić zestaw energii do wartości : U_{AS} = - 18860, U_{IS} = 10, U_{IO} = - 2818, U_{SO} = - 1084, U_{IH} = - 2397, U_{SH} = - 2099 J/mol. Powyższy zestaw energii dał następujące średnie błędy kwadratowe : ciśnienia 3,38 mm Hg,

Wyniki obliczeń według modelu siatkowego Barkera.

$t = 30{,}001\,^{o}C$ $T = 303{,}151\ K$

$U_{AS} = -15666$ $U_{IS} = 0$ $U_{IO} = -1944$ $U_{SO} = -1074$ $U_{IH} = -1057$ $U_{SH} = -1049$ J/mol

Tabela 10.4.3-1
Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$z = 4$ $R_A = 7$ $R_S = 6$

x_A	$p_{obl} - p_{exp}$ [mm Hg]	$g^E_B - g^E$ [J/mol]	$h^E_B - h^E$ [J/mol]	$Ts^E_B - Ts^E$ [J/mol]
0,05019	- 0,879	- 3,30	-40,44	- 37,14
0,08724	- 0,525	+ 2,68	-15,08	- 17,76
0,19086	1,015	6,19	14,70	8,51
0,34100	2,978	-12,96	18,59	31,55
0,49500	1,605	-37,00	22,84	59,84
0,62479	- 1,321	-48,43	30,03	78,46
0,71295	- 3,322	-48,78	33,33	82,11
0,80008	- 4,762	-42,33	32,30	74,63
0,90618	- 4,513	-24,81	21,48	46,29
RMS	2,78	31,14	26,80	54,72

Tabela 10.4.3-2
Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$z = 4$ $R_A = 13$ $R_S = 6$

x_A	$p_{obl} - p_{exp}$ [mm Hg]	$g^E_B - g^E$ [J/mol]	$h^E_B - h^E$ [J/mol]	$Ts^E_B - Ts^E$ [J/mol]
0,03816	-0,597	-36,81	-21,57	15,24
0,09900	-1,024	-77,68	24,96	102,64
0,19017	-2,248	-130,77	40,12	170,89
0,35511	-6,550	-193,59	18,28	211,87
0,46364	-10,392	-208,26	- 0,54	207,72
0,56697	-12,944	-202,83	-14,61	188,22
0,65325	-13,913	-184,57	-21,85	162,72
0,75974	-13,669	-145,93	-24,13	121,80
0,87120	- 9,567	- 87,80	-18,07	69,73
RMS	9,41	152,59	22,68	152,61

nadmiarowej entalpii swobodnej 33,80 J/mol, nadmiarowej entalpii 16,68 J/mol i nadmiarowej entropii 30,35 J/mol. Przeprowadzone próby znalezienia jednego zestawu energii przy przyjętych wartościach $R_S = 6$, $R_A = 7$ i $R_A = 13$ nie dały pozytywnego rezultatu.

W § 4.6. podano podstawowe zależności teorii siatkowej Barkera. Przypomnijmy, że R_A i R_S są liczbami miejsc zajmowanych w siatce o danej liczbie koordynacyjnej "z", odpowiednio przez alkohol i rozpuszczalnik. R_A i R_S jest liczbą segmentów na jaką dzieli się daną cząsteczkę. Ogólnie przyjęta zasada podziału n-alkoholi na segmenty wyrażająca się zależnością :

$$R_A = R_S + 1 \qquad /10.4.3-1/$$

gdzie :

R_S - równe jest liczbie węgli w łańcuchu n-alkoholu.

nie dała pozytywnych wyników w zastosowaniu do alkoholi n-heksylowego i n-dodecylowego. Z drugiej strony, analizując wartości objętości molowych badanych związków tab. 10.1-1 widzimy, że objętości molowe alkoholu n-heksylowego są mniejsze od objętości molowych n-heksanu dla poszczególnych temperatur. Jeżeli przyjmiemy, że R_A i R_S. są proporcjonalne do objętości molowych i ustalając dla n-heksanu $R_S = 6$ otrzymamy zależności na R_A :

$$R_A = R_S \cdot \frac{v_A}{v_S} \qquad /10.4.3-2/$$

gdzie : v_A i v_S są objętościami molowymi alkoholu i n-heksanu.

Przyjmując zależność /10.4.3-2/, otrzymano w temperaturze 25,080^{o}C dla alkoholi n-heksylowego $R_A = 5,7$ i n-dodecylowego $R_A = 10,23$. Otrzymane wartości R_A z zależności /10.4.3-2/ są więc dużo mniejsze od odpowiednich wartości wynikających z równania /10.4.3-1/.

Przeprowadzone obszerne obliczenia dla temperatury 25,080^{o}C przy użyciu wartości R_S = 6, R_A = 5,7 i R_A = 10,23 doprowadziły do doboru zestawu energii odpowiadających czterem oddziaływaniom /tab. 10.4.3-3/.

Tabela 10.4.3-3

R_S = 6 R_A = 5,7 R_A = 10,23 z = 4

U [J/mol]			
U_{AS}	U_{IO}	U_{SO}	$U_{IH} = U_{SH}$
- 16200	- 2000	- 1500	- 1000

Zestaw energii /tab. 10.4.3-3/ zastosowany w modelu siatkowym Barkera dał następujące wartości średnich błędów kwadratowych : ciśnienia 1,56 i 2,21 mmHg, nadmiarowej entalpii swobodnej 14,94 i 44,03 J/mol, nadmiarowej entalpii 26,24 i 19,00 J/mol oraz nadmiarowej entropii 39,18 i 39,13 J/mol odpowiednio w układzie n-heksanol-1 + n-heksan i n-dodekanol-1 + n-heksan. Otrzymane wyniki różnic pomiędzy wartościami obliczonymi z modelu siatkowego Barkera z energiami tab. 10.4.3-3 a wartościami zamieszczonymi w tab. 10.4.2-5 i 10.4.2-15 podano w tab. 10.4.3-4 i 10.4.3-5.

Na rys. 10.4.3-1 pokazano wartości g^E, h^E i Ts^E w funkcji ułamka molowego alkoholu n-heksylowego dla układu n-heksanol-1 + n-heksan w temperaturze 25,080^{o}C. Punkty reprezentują wartości zamieszczone w tab. 10.4.2-5, a krzywe obliczone z modelu siatkowego Barkera z zestawem energii z tab. 10.4.3-3. Taką samą zależność nadmiarowych funkcji termodynamicznych występującą w układzie n-dodekanol-1 + n-heksan w temperaturze 25,080^{o}C, pokazano na rys. 10.4.3-2 /punkty z tab. 10.4.2-15/.

Wyniki obliczeń według modelu siatkowego Barkera

$t = 25,080^{o}C \qquad T = 298,230 \ K$

$U = -16200 \qquad U_{IS} = 0 \qquad U_{IO} = -2000 \qquad U_{SO} = -1500 \qquad U_{IH} = -1000$ J/mol

Tabela 10.4.3-4

Układ : n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

$z = 4 \qquad R_A = 5,70 \qquad R_S = 6$

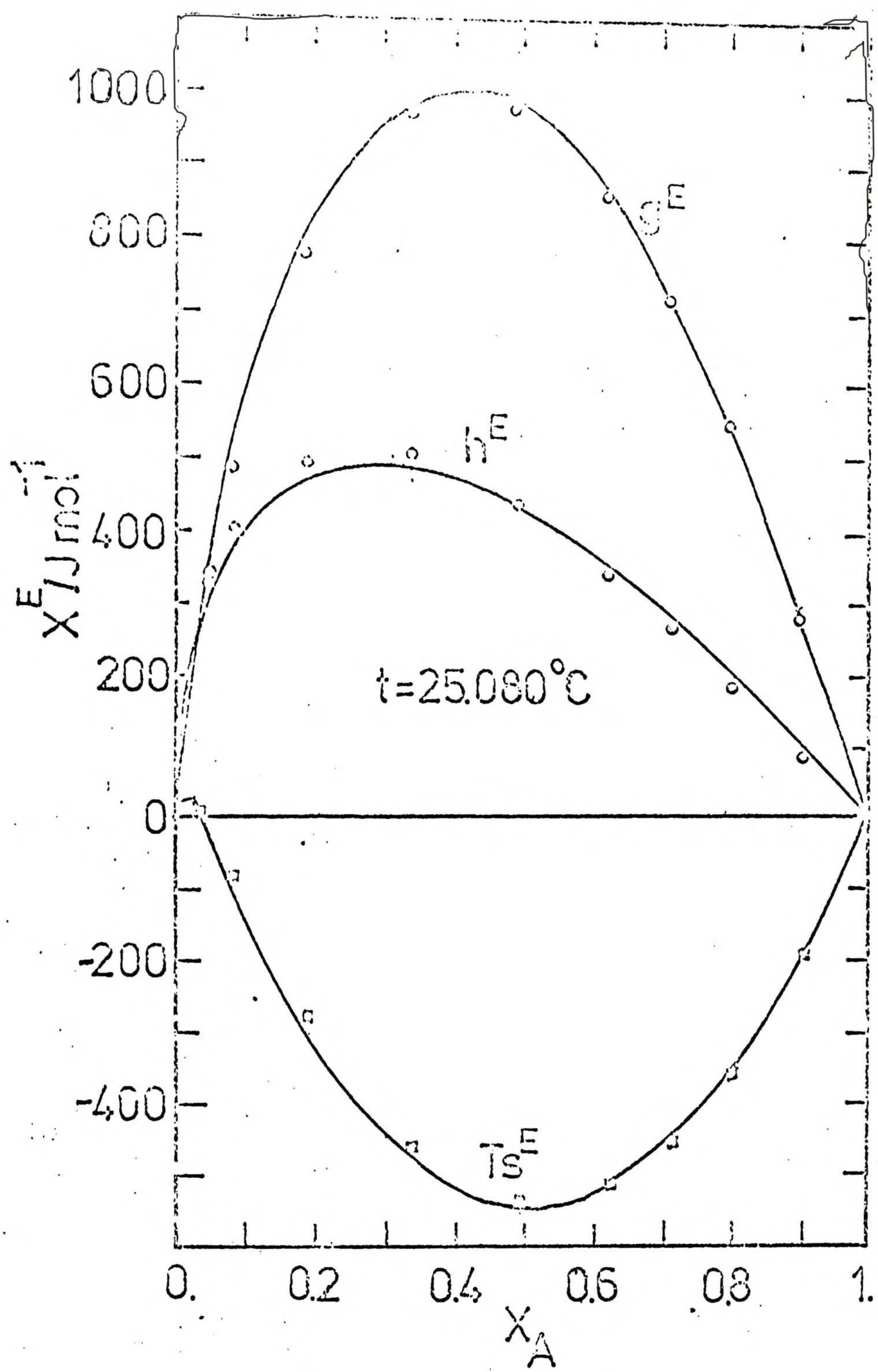
x_A	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	$g_B^E - g^E$ [J/mol]	$h_B^E - h^E$ [J/mol]	$Ts_B^E - Ts^E$ [J/mol]
0,05018	- 0,683	3,24	- 36,26	- 39,50
0,08719	- 0,451	13,86	- 30,23	- 44,09
0,19053	1,049	29,72	- 33,96	- 63,68
0,34009	2,908	26,67	- 36,55	- 63,22
0,49452	2,827	13,69	- 18,54	- 32,23
0,62411	1,663	4,50	3,57	- 0,93
0,71217	0,941	0,64	16,21	15,57
0,79953	0,280	-1,16	22,91	24,07
0,90555	- 0,192	-1,17	18,80	19,97
RMS	1,563	14,94	26,24	39,18

Tabela 10.4.3-5

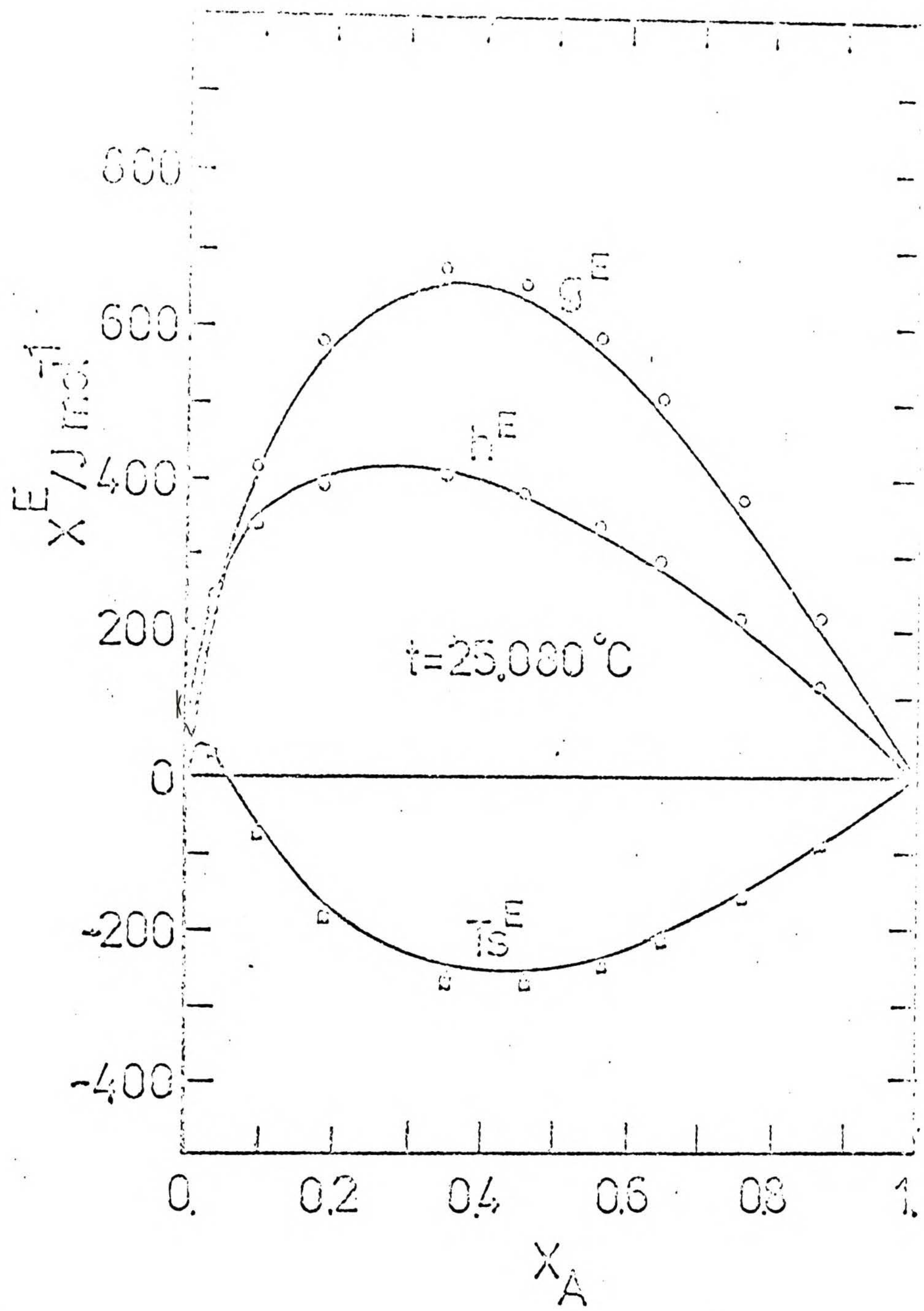
Układ : n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

$z = 4 \qquad R_A = 10,23 \qquad R_S = 6$

x_A	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	$g_B^E - g^E$ [J/mol]	$h_B^E - h^E$ [J/mol]	$Ts_B^E - Ts^E$ [J/mol]
0,03815	- 0,452	- 11,64	- 6,02	5,62
0,09888	- 0,372	- 17,22	21,91	39,13
0,18973	- 0,197	- 29,29	26,93	56,22
0,35370	- 0,604	- 50,83	5,56	56,39
0,46344	- 1,847	- 59,10	- 9,65	49,45
0,56668	- 2,700	- 60,78	- 19,91	40,87
0,64955	- 3,145	- 57,55	- 24,34	33,21
0,75929	- 3,802	- 47,10	- 24,40	22,70
0,87090	- 2,856	- 29,28	- 17,31	11,97
RMS	2,21	44,03	19,00	39,13



Rys. 10.4.3-1 Zależność nadmiarowych funkcji termodynamicznych od ułamka molowego alkoholu dla układu n-heksanol-1 + n-heksan. Krzywe przedstawiają wartości otrzymane z modelu siatkowego Barkera z energiami z tab. 10.4.3-3. Punkty reprezentują wartości z tab. 10.4.2-5.



Rys. 10.4.3-2 Zależność nadmiarowych funkcji termodynamicznych od ułamka molowego alkoholu dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan. Krzywe przedstawiają wartości otrzymane z modelu siatkowego Barkera z energiami z tab. 10.4.3-3. Punkty reprezentują wartości z tab. 10.4.2-15.

11. DYSKUSJA I INTERPRETACJA WYNIKÓW

Omówimy najpierw otrzymane korelacje danych równowagi ciecz-para. Jak stwierdziliśmy, równania przedstawione w § 5.3 nie dają zadawalających wyników dla dokładniejszych pomiarów eksperymentalnych. W tab. 10.4-1 i 10.4.-2 przedstawiono otrzymane wartości odchyleń ciśnienia obliczonego od ciśnienia doświadczalnego, przy zastosowaniu równań Redlicha-Kistera /5.3-3/, Van Nessa[211], Wilsona /5.3-4/ i NRTL /5.3-6/. Są one dużo większe od błędu doświadczalnego.

Zastosowanie równań właściwych dla roztworów atermalnie zasocjowanych typu Mecke-Kemptera /AA-MK/, zawierających tylko dwa parametry do układów badanych w niniejszej pracy, dało wyniki lepsze niż w przypadku użycia równań Wilsona i NRTL, a nawet cztero-parametrowych równań Redlicha-Kistera i Van Nessa. Przedstawione w § 10.4.1 wyniki obliczeń numerycznych, otrzymane przy zastosowaniu zależności modelu roztworów atermalnie zasocjowanych typu Mecke-Kemptera są stosunkowo dobre, zwłaszcza dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan, dla którego średni błąd kwadratowy ciśnienia w badanym zakresie temperatur zmienia się w przedziale 0,353 - 0,517 mm Hg. Układ n-heksanol-1 + n-heksan opisany jest gorzej - RMS zmienia się od 0,757 do 1,648 mm Hg. Można postawić pytanie jakie czynniki spowodowały, że układy te model AA-MK nie opisał w jednakowym stopniu, dając lepsze wyniki dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan. Przyczyn należy szukać już w samych podstawach modelu AA-MK. Został on opracowany na podstawie zależności wyprowadzonych dla dużych cząsteczek-polimerów[48, 76]. W konkretnym rozważanym przypadku mamy dwa alkohole n-heksanol-1 i n-dodekanol-1 w roztworach utworzonych z tym samym rozpuszczalnikiem n-heksanem. Różnica w wielkości cząsteczki monomeru jest

duża, n-dodekanol-1 ma dwukrotnie większą liczbę węgli w łańcuchu, prawie dwukrotnie większą objętość molową, a więc jest bliższy budową do cząsteczek polimerów.

Przyczyna druga gorszego opisu, zwłaszcza roztworów o małym stężeniu alkoholu wywodzi się również z samego modelu AA-MK. Przypomnijmy, że model ten zakłada, że w roztworze znajdują się jedynie asocjaty liniowe-łańcuchowe o dowolnym stopniu multimeryzacji. Tymczasem wiadomo, że w roztworach alkoholi z rozpuszczalnikiem obojętnym obok asocjatów łańcuchowych występują również formy cykliczne, a zwłaszcza trimery cykliczne. Fakt ten tłumaczy duże odchylenia w opisie ciśnienia dla niskich stężeń alkoholu, w których to, formy cykliczne asocjatów głównie występują. Małecki[118, 119] podaje na przykład że w roztworach n-heksanolu-1 w n-heksanie prawdopodobnie 60 % całkowitej ilości dimerów i 37 % trimerów występuje w postaci cyklicznej.

Trzecim czynnikiem tłumaczącym gorszy opis układu n-heksanol-1 + n-heksan jest fakt, że roztwór ten wykazuje większą nieidealność, większe odchylenia od praw roztworów doskonałych - prawa Raoulta /patrz rys. 10.2-1, str. 102/.

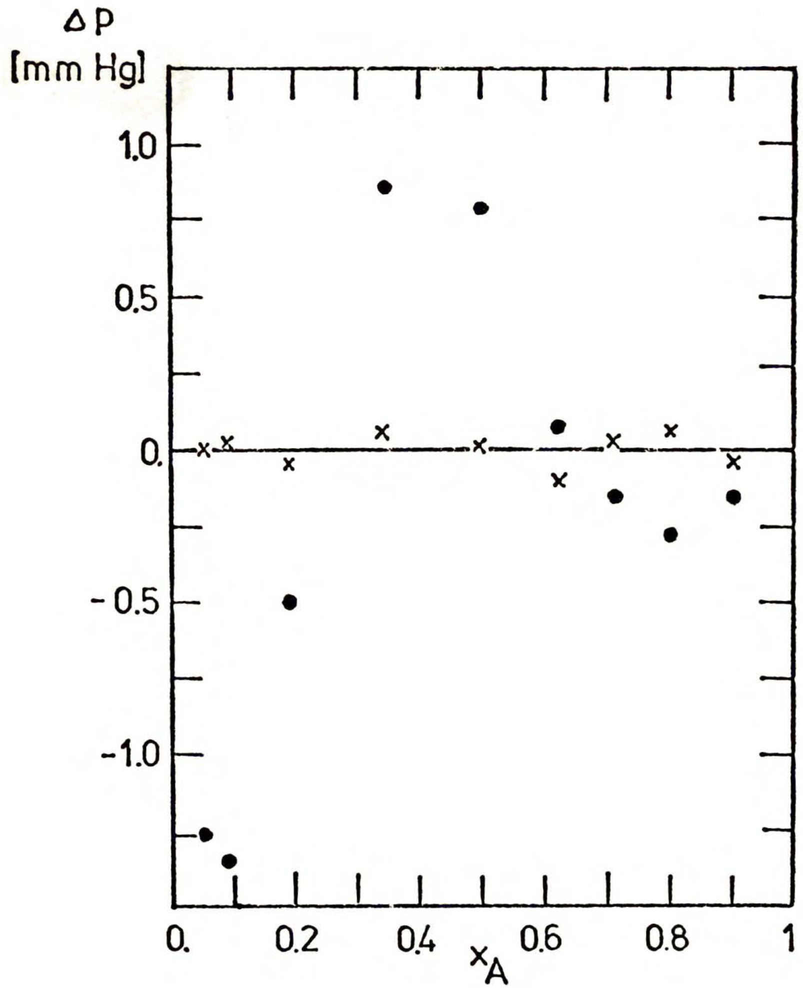
W tabeli 11-1 zestawiono otrzymane wartości średniego błędu kwadratowego ciśnienia RMS /rów. 10.4.1-4/, oraz wartości standardowego odchylenia ciśnienia RMS 1 określonego równaniem /10.4.1-10/, otrzymane przy zastosowaniu modelu AA-MK dla obu badanych układów.

W etapie drugim obliczeń wprowadzono do opisu współczynników aktywności składników roztworu /a więc i ciśnienia/ dodatkowe dwie stałe w postaci wyrażenia Van Laara /rów. 10.4.2-1/. Zastosowanie tych równań dało bardzo dobre wyniki. Wartości RMS i RMS 1 zestawiono w tab. 11-1. Zastosowanie zależności /10.4.2-1/ do opisu współczynników aktywności składników roztworu, pozwoliło na polepszenie korelacji ciśnienia doświadczalnego dając wartości

Tabela 11-1

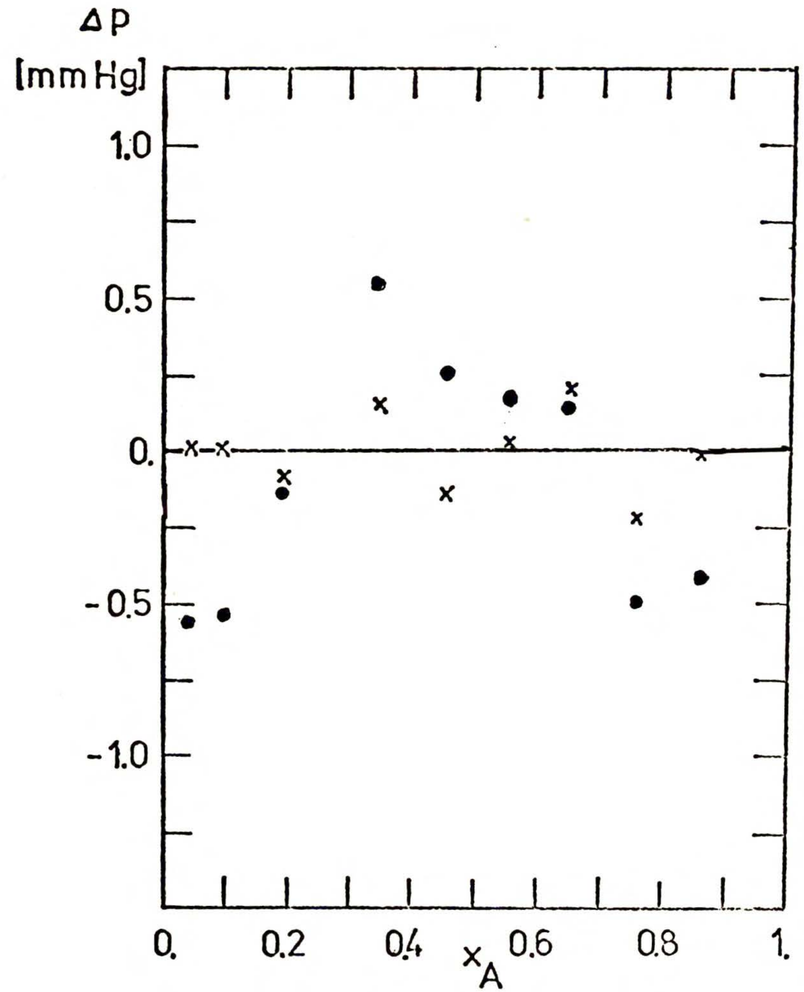
Wartości RMS /rów. 10.4.1-4/ i RMS1 /10.4.1-10/ otrzymane przy zastosowaniu modelu AA-MK oraz "modelu" AA-MK+VL w układach n-heksanol-1 + n-heksan i n-dodekanol-1 + n-heksan.

t [°C]	n-Heksanol-1 + n-Heksan				n-Dodekanol-1 + n-Heksan			
	AA - MK		AA-MK+VL		AA-MK		AA-MK+VL	
	RMS [mm Hg]	RMS1 [mm Hg]	RMS [mm Hg]	RMS1 [mm Hg]	RMS [mm Hg]	RMS1 [mm Hg]	RMS [mm Hg]	RMS1 [mm Hg]
25,080	0,757	0,858	0,055	0,074	0,409	0,463	0,123	0,165
30,001	0,907	1,029	0,101	0,136	0,450	0,510	0,126	0,168
34,996	1,064	1,206	0,118	0,158	0,520	0,590	0,146	0,196
40,067	1,208	1,371	0,122	0,163	0,504	0,572	0,138	0,185
45,063	1,347	1,527	0,148	0,199	0,522	0,592	0,167	0,224
50,006	1,431	1,622	0,138	0,185	0,476	0,540	0,181	0,244
55,061	1,439	1,631	0,275	0,368	0,447	0,507	0,237	0,318
60,013	1,600	1,814	0,293	0,393	0,415	0,470	0,277	0,371
65,026	1,634	1,852	0,397	0,533	0,353	0,401	0,352	0,473
69,674	1,648	1,868	0,480	0,645	0,517	0,586	0,384	0,515



Rys. 11 - 1 Odchylenie ciśnienia obliczonego od ciśnienia doświadczalnego w układzie n-heksanol-1+n-heksan w temperaturze 25,080°C

● - model AA-MK
x - model AA-MK+VL



Rys. 11-2 Odchylenie ciśnienia obliczonego od ciśnienia doświadczalnego w układzie n-dodekanol-1+n-heksan w temperaturze 25,080°C

● - model AA-MK
x - model AA-MK+VL

średniego błędu kwadratowego ciśnienia RMS o rząd lepsze dla układu n-heksanol-1 + n-heksan /pierwsze 6 temperatur/, a w układzie n-dodekanol-1 + n-heksan prawie 3,5 krotne polepszenie RMS.

Otrzymany opis ciśnienia doświadczalnego w obu układach jest bardzo dobry, o czym może świadczyć przypadkowy rozrzut odchyleń Δp względem składu pokazany na rys. 11-1 i 11-2 w temperaturze 25,080°C /punkty x/, w przeciwieństwie do dość systematycznego rozrzutu w przypadku modelu AA-MK /punkty •/. Podobne zachowanie się Δp obserwujemy w pozostałych temperaturach tab. 10.4.1-4 do 10.4.1-23 oraz tab. 10.4.2-5 do 10.4.2-24. W miejscu tym należy przypomnieć, że wartości Δp zamieszczone w wymienionych tabelach zostały otrzymane z parametrów obliczonych z wielomianów /10.4.1-5/ ze współczynnikami z tab. 10.4.1-3 w przypadku modelu AA-MK, oraz z wielomianu /10.4.2-3/ ze współczynnikami z tab. 10.4.2-3 i 10.4.2-4, a więc nie są to najlepsze wartości otrzymane z bezpośredniej korelacji ciśnienia doświadczalnego, jakie otrzymano przy użyciu parametrów R_{21} i K z tab. 10.4.1-1 i 10.4.1-2 /kolumny 2 i 3/ oraz R_{21}, K, A i B z tab. 10.4.2-1 i 10.4.2-2 /kolumny 2 do 5/.

W tym samym okresie, w którym autor wykonał powyższe obliczenia Abbott i Van Ness[1] opublikowali cztero lub pięcioparametrowe równania /5.3-8/ z przeznaczeniem do korelacji układów asocjujących. W tab. 11-2 przedstawiono wartości RMS otrzymane przy zastosowaniu czteroparametrowych równań /5.3-8/ przy położeniu $\eta = 0$. Otrzymane wyniki są dużo lepsze od uzyskanych z innych równań korelacyjnych /tab. 10.4-1 i 10.4-2/. Porównanie wartości RMS otrzymanych z równań /5.3-8/ i modelu AA-MK+VL wypada na korzyść tego ostatniego. Tak więc, zastosowanie w niniejszej pracy zależności wywodzących się z modelu roztworów atermalnie zasocjowanych typu Mecke-Kemptera w połączeniu z równaniami Van Laara dało bardzo dobre wyniki dla obu badanych układów. Pozwoliły na znaczne zbliżenie się w opisie ciśnienia doświadczalnego do granicy błędu eksperymentalnego.

Tabela 11 - 2

Wartości średniego błędu kwadratowego ciśnienia RMS /rów. 10.4.1-4/ przy zastosowaniu czteroparametrowych równań /5.3-8/ Abbotta i Van Nessa[1].

t [°C]	RMS [mm Hg]	
	n-Heksanol-1 + n-Heksan	n-Dodekanol + n-Heksan
25,080	0,168	0,266
30,001	0,212	0,300
34,996	0,246	0,349
40,067	0,287	0,386
45,063	0,269	0,395
50,006	0,292	0,414
55,061	0,368	0,404
60,013	0,366	0,366
65,026	0,450	0,334
69,674	0,530	0,338

Maksymalny błąd doświadczalny niepewności pomiaru ciśnienia określony z różniczki zupełnej, przy uwzględnieniu niepewności w δp, δT, δx, które wynosiły w wykonanych pomiarach $\pm$ 0,01 mm Hg /dokładność odczytu katetometrem/, $\pm$ 0,001°C /pomiar termometrem oporowym/ i $\pm$ 0,00004 /z naważek wyznaczonych z dokładnością $\pm$ 0,00005 g/ oraz odpowiednich dp/dT i dp/dx oszacowano na $\pm$ 0,08 mm Hg. Należy podkreślić, że uzyskiwana odtwarzalność pomiaru ciśnienia była w granicach $\pm$ 0,02 mm Hg.

Przeprowadzana analiza regresji[39] dla nieliniowego czteroparametrowego "modelu" AA-MK+VL pozwoliła na określenie przestrzeni parametrów R_{21}, K, A i B oraz ich obszaru ufności na poziomie 95 %. Obliczenia wykonano zgodnie z zależnością podaną przez Drapera i Smitha[39] :

$$RM\,1 = RM\left[1 + \frac{m}{N-m} F(m, N-m, 1-k)\right] \qquad /11\text{-}1/$$

gdzie :

RM - określone jest równaniem 10.4.1-2

m - liczba parametrów w modelu

N - liczba punktów doświadczalnych

F - funkcja zależna od N, m i 1-k

$(1-k)\cdot 100$ - poziom ufności.

Wyznaczono parametry R_{21}, K, A i B spełniające równanie /11-1/. W tab. 11-3 podano dla układu n-heksanol-1 + n-heksan wartości RM 1, parametry R_{21}, K, A i B zaczerpnięte z tab. 10.4.2-5 do 10.4.2-14 oraz odpowiadające im przyrosty $\pm\Delta R_{21}$, $\pm\Delta K$, $\pm\Delta A$ i $\pm\Delta B$.

Takie same obliczenia wykonano dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan. Wyniki zestawiono w tab. 11-4. Analizując tab. 11-3 i 11-4 widać, że w większości przypadków przyrosty dodatnie parametrów R_{21}, K, A i B nie są równe odpowiednim wartościom ze znakiem przeciwnym - minus /bezwzględne wartości nie są równe/. W przypadku układu n-heksanol-1 + n-heksan otrzymano dość duże przedziały dla K /kolumna $\pm\Delta K$ tab. 11-3/ dochodzące do 7 % ich wartości /dla 30°C/. Zakresy przedziałów pozostałych parametrów R_{21}, A i B osiągają wartości do 1 % odpowiednich wielkości.

Dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan są duże wartości ΔA dochodzące do 26 % wartości A /dla 25,080°C/ oraz ΔB osiągające wielkość 7 % B.

Tabela 11-3

n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN

Przedziały wartości parametrów $\pm\ \Delta K$, $\pm\ \Delta A$, i $\pm\ \Delta B$ w modelu AA-MK+VL dla poziomu ufności 95 %. Wartości R_{21}, K, A i B - wzięte z tab. 10.4.2-5 do 10.4.2-14.

t [°C]	RM 1	R_{21}	$\pm\ \Delta R_{21}$	K	$\pm\ \Delta K$	A	$\pm\ \Delta A$	B	$\pm\ \Delta B$
25,080	0,09092	0,2449	± 0,0017	34,5037	+ 1,685 - 1,720	1,33336	+ 0,00485 - 0,00507	1,05754	+ 0,00450 - 0,00436
30,001	0,31113	0,2480	+ 0,0027 - 0,0025	29,4262	+ 2,260 - 1,755	1,31658	+ 0,00782 - 0,00708	1,05160	± 0,00660
34,996	0,42093	0,2546	+ 0,0026 - 0,0024	24,9527	+ 1,595 - 1,300	1,29384	+ 0,00750 - 0,00665	1,0422	± 0,00630
40,067	0,45027	0,2643	± 0;0023	21,0604	+ 0,905 - 0,929	1,26596	+ 0,00585 - 0,00615	1,02975	+ 0,00621 - 0,00482
45,063	0,66651	0,2763	+ 0,0023 - 0,0024	17,8142	+ 0,687 - 0,711	1,23482	+ 0,00588 - 0,00615	1,01516	± 0,00563
50,006	0,57417	0,2902	+ 0,0016 - 0,0023	15,1273	+ 0,386 - 0,441	1,20147	+ 0,00415 - 0,00522	0,99900	+ 0,00354 - 0,00562
55,061	2,27989	0,3060	+ 0,0036 - 0,0034	12,8681	+ 0,660 - 0,435	1,16581	+ 0,00895 - 0,00675	0,98124	+ 0,00601 - 0,00953
60,013	2,59622	0,3225	+ 0,0036 - 0,0032	11,0839	+ 0,395 - 0,359	1,1304	+ 0,00730 - 0,00720	0,96318	+ 0,00754 - 0,00632
65,026	4,76031	0,3398	+ 0,0043 - 0,0040	9,6592	+ 0,375 - 0,325	1,09512	+ 0,00849 - 0,00765	0,94477	+ 0,00823 - 0,00801
69,674	6,98181	0,3560	+ 0,0045 - 0,0046	8,6368	+ 0,305 - 0,310	1,06385	+ 0,00840 - 0,00860	0,92805	+ 0,00852 - 0,00874

Tabela 11-4

n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN

Przedziały wartości parametrów $\pm \Delta R_{21}$, $\pm \Delta K$, $\pm \Delta A$ i $\pm \Delta B$ w modelu AA-MK+VL dla poziomu ufności 95 %. Wartości R_{21}, K, A i B zaczerpnięte z tab. 10.4.2-15 do 10.4.2-24.

t [°C]	RM 1	R_{21}	$\pm \Delta R$	K	$\pm \Delta K$	A	$\pm \Delta A$	B	$\pm \Delta B$
25,080	0,45783	0,8137	+ 0,0104 - 0,0088	17,8726	+ 0,645 - 0,585	1,19330	+ 0,31102 - 0,23454	0,03893	+ 0,00266 - 0,00250
30,001	0,47753	0,8099	+ 0,0086 - 0,0075	17,2852	+ 0,510 - 0,470	1,0449	+ 0,22600 - 0,19201	0,03824	+ 0,00224 - 0,00212
34,996	0,64470	0,8060	+ 0,0077 - 0,0076	16,5356	+ 0,432 - 0,444	1,00776	+ 0,20650 - 0,15702	0,03830	+ 0,00205 - 0,00219
40,067	0,57415	0,8021	+ 0,0053 - 0,0068	15,6615	+ 0,298 - 0,320	0,90579	+ 0,13006 - 0,11253	0,03898	+ 0,00159 - 0,00182
45,063	0,83986	0,7982	+ 0,0065 - 0,0057	14,7337	+ 0,315 - 0,280	0,80463	+ 0,11252 - 0,09600	0,04008	+ 0,00189 - 0,00169
50,006	0,99616	0,7943	± 0,0060	13,7944	± 0,126	0,70677	+ 0,08350 - 0,07614	0,4143	+ 0,00175 - 0,00169
55,061	1,69613	0,7904	+ 0,0050 - 0,0081	12,8565	+ 0,206 - 0,306	0,61199	+ 0,07356 - 0,07252	0,04290	+ 0,00163 - 0,00245
60,013	2,31301	0,7866	+ 0,0067 - 0,0062	12,0039	+ 0,235 - 0,225	0,52727	+ 0,06356 - 0,05854	0,04426	+ 0,00222 - 0,00202
65,026	3,75391	0,7827	+ 0,0084 - 0,0061	11,2517	+ 0,300 - 0,175	0,45267	+ 0,07850 - 0,03956	0,04540	+ 0,00310 - 0,00197
69,674	4,44815	0,7790	+ 0,0065 - 0,0072	10,6928	+ 0,185 - 0,225	0,39614	+ 0,04354 - 0,04122	0,04608	+ 0,00231 - 0,00266

Przy otrzymanej przestrzeni parametrów R_{21}, K, A i B /tab. 11-3 i 11-4/ nadmiarowa entalpia swobodna Gibbsa w roztworach równomolowych, w układzie n-heksanol-1 + n-heksan zmienia się następująco wraz ze zmianą poszczególnych wielkości : $\pm$ 3[R_{21}], $\pm$ 2[K], $\pm$ 2[A], $\pm$ 3[B] J/mol. W układzie n-dodekanol-1 + n-heksan zakres ten jest następujący $\pm$ 4[R_{21}], $\pm$ 3[K], $\pm$ 1[A] i $\pm$ 3[B] J/mol. Wartości zmian nadmiarowej entalpii swobodnej w poszczególnych badanych temperaturach zmieniają się, pozostając jednak zawsze mniejsze od przedstawionych powyżej wielkości maksymalnych.

Pozostając przy analizie wartości nadmiarowej entalpii swobodnej Gibbsa, przedstawimy wpływ uwzględnienia w obliczeniach drugiego współczynnika wirialnego obu badanych alkoholi. W obliczeniach § 10.4.1 i § 10.4.2 stosowano drugi współczynnik wirialny oszacowany z korelacji podanej przez Tsonopoulosa[208]. Nie uwzględnienie w obliczeniach drugiego współczynnika wirialnego, przyjęcie że para jest gazem doskonałym, prowadzi do wartości współczynników aktywności składników roztworu i nadmiarowej entalpii swobodnej Gibbsa w temperaturze 25,080°C podanych w tab. 11-5 część I w układzie n-heksanol-1 + n-heksan, oraz w tab. 11-6 część I w układzie n-dodekanol-1 + n-heksan. Różnica pomiędzy wartościami z tab. 10.4.2-5 a 11-5 w roztworze o składzie 0,49452 wynosi 7,92 ~ 8 J/mol w układzie n-heksanol-1 + n-heksan oraz dla składu x_A = 0,35370 9,89 ~10 J/mol w układzie n-dodekanol-1 + n-heksan.

Uwzględnienie drugich współczynników wirialnych alkoholi, oszacowanych z korelacji[208] przy założeniu d_{12} = 0 /równ. 3.3.2-6 i 3.3.2-10/, co równoznaczne jest z przyjęciem na mieszany drugi współczynnik wirialny średniej arytmetycznej drugich współczynników wirialnych czystych składników tworzących dany roztwór, dało w temperaturze 25,080°C wartości zamieszczone w części II tab. 11-5 i 11-6.

Tabela 11-5

Wyniki obliczeń modelem AA-MK+VL, /I/ - przy założeniu doskonałości fazy parowej $\phi_1 = \phi_2 = 1$ /rów. 3.3.2-11/; /II/ - przy położeniu $d_{12} = 0$ w równaniach /3.3.2-6/ i /3.3.2-10/.

n-HEKSANOL-1 + n-HEKSAN t = 25,080°C

I					II			
R_{21} = 0,2352 K = 33,0716 A = 1,34943 B = 1,05142					R_{21} = 0,2423 K = 34,1364 A = 1,33972 B = 1,05957			
x_A	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]
0,05018	- 0,004	7,29955	1,03404	326,15	- 0,006	7,39505	1,03417	328,07
0,08719	0,020	4,79364	1,06579	483,06	0,022	4,84429	1,06612	486,04
0,19053	- 0,065	2,66474	1,16634	771,86	- 0,055	2,68380	1,16730	776,88
0,34009	0,073	1,73175	1,35748	963,18	0,063	1,74078	1,35952	970,02
0,49452	0,028	1,33129	1,53919	967,31	0,016	1,33611	1,63963	975,07
0,62411	- 0,109	1,20925	1,95212	849,07	- 0,102	1,15958	1,96068	856,67
0,71217	0,019	1,08467	2,22211	713,39	0,033	1,08623	2,23565	720,26
0,79953	0,059	1,03832	2,54282	538,45	0,064	1,03909	2,56384	544,01
0,90555	- 0,023	1,00793	3,01616	276,31	- 0,044	1,00811	3,05111	279,39

RMS = 0,058 mm Hg RMS = 0,056 mm Hg

Tabela 11-6

Wyniki obliczeń modelem AA-MK+VL, /I/ - przy założeniu doskonałości fazy parowej $\phi_1 = \phi_2 = 1$ /rów. 3.3.2-11/; /II/ - przy położeniu $d_{12} = 0$ w równaniach /3.3.2-6/ i /3.3.2-10/.

n-DODEKANOL-1 + n-HEKSAN t = 25,080°C

	I				II			
	R_{21} = 0,8080 K = 14,7173 A = 1,24962 B = 0,04972				R_{21} = 0,8266 K = 14,4154 A = 1,30117 B = 0,05304			
x_A	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]	$p_{obl}-p_{exp}$ [mm Hg]	γ_A	γ_S	g^E [J/mol]
0,03815	- 0,028	5,71213	1,02166	215,97	- 0,034	5,83053	1,02191	218,51
0,09888	0,055	2,90345	1,07000	412,52	0,064	2,94406	1,07073	417,46
0,18973	- 0,061	1,88442	1,14763	574,74	- 0,062	1,90483	1,14900	582,21
0,35370	0,097	1,32593	1,30096	669,06	0,086	1,33499	1,30442	679,31
0,46344	- 0,160	1,17655	1,41163	645,50	- 0,158	1,18200	1,41755	656,38
0,56668	0,007	1,09615	1,52094	579,55	0,014	1,09940	1,53002	590,09
0,64955	0,212	1,05564	1,61200	502,14	0,217	1,05764	1,62431	511,79
0,75929	- 0,155	1,02281	1,73696	372,03	- 0,155	1,02370	1,75448	379,65
0,87090	0,012	1,00580	1,86878	212,67	0,001	1,00605	1,89283	217,28

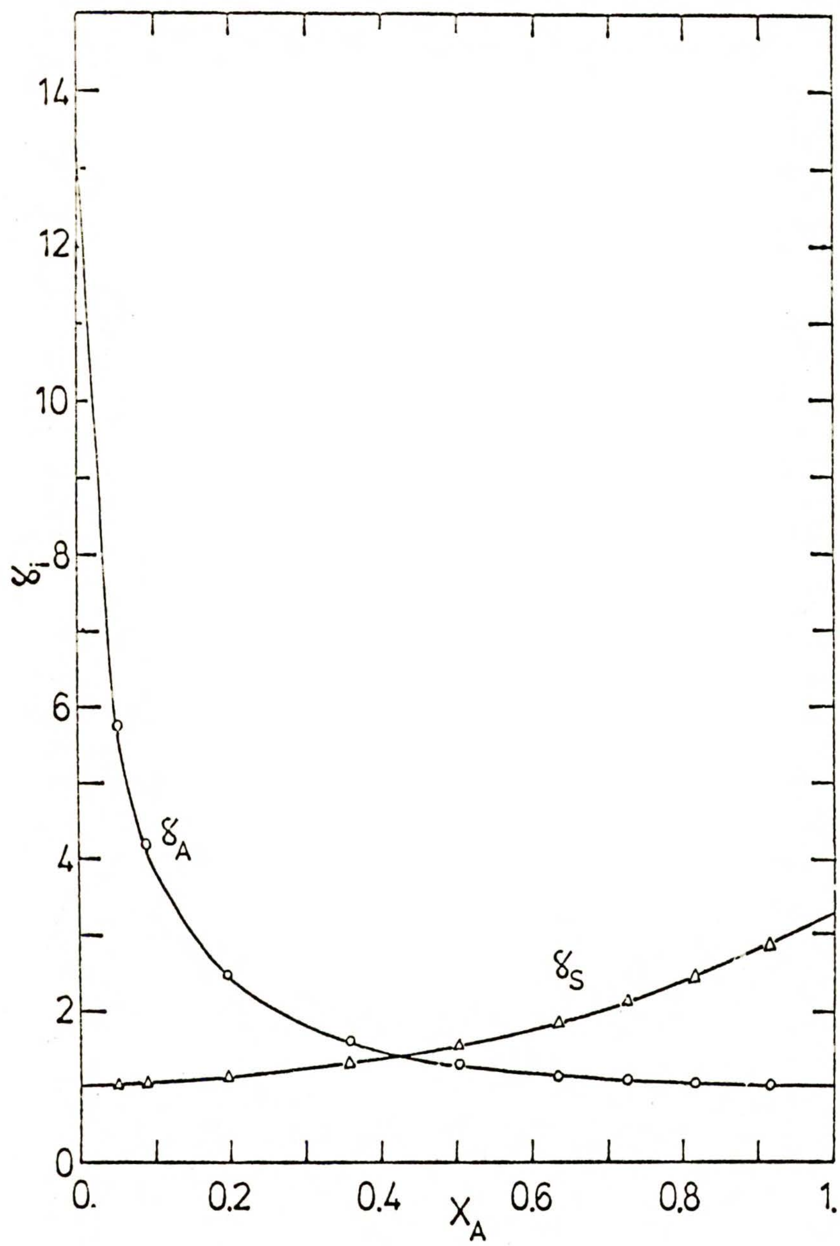
RMS = 0,118 mm Hg RMS = 0,118 mm Hg

Odpowiednie różnice g^E dla wyżej wymienionych składów roztworu wynoszą 0,16 i 0,36 J/mol, odpowiednio w układzie n-heksanol-1 + n-heksan i n-dodekanol-1 + n-heksan. Położenie $d_{12} = 0$ w równaniach /3.3.2-6/ i /3.3.2-10/, daje równie dobry opis ciśnienia doświadczalnego, jak w przypadku uwzględnienia mieszanego drugiego współczynnika wirialnego otrzymanego z korelacji[208].

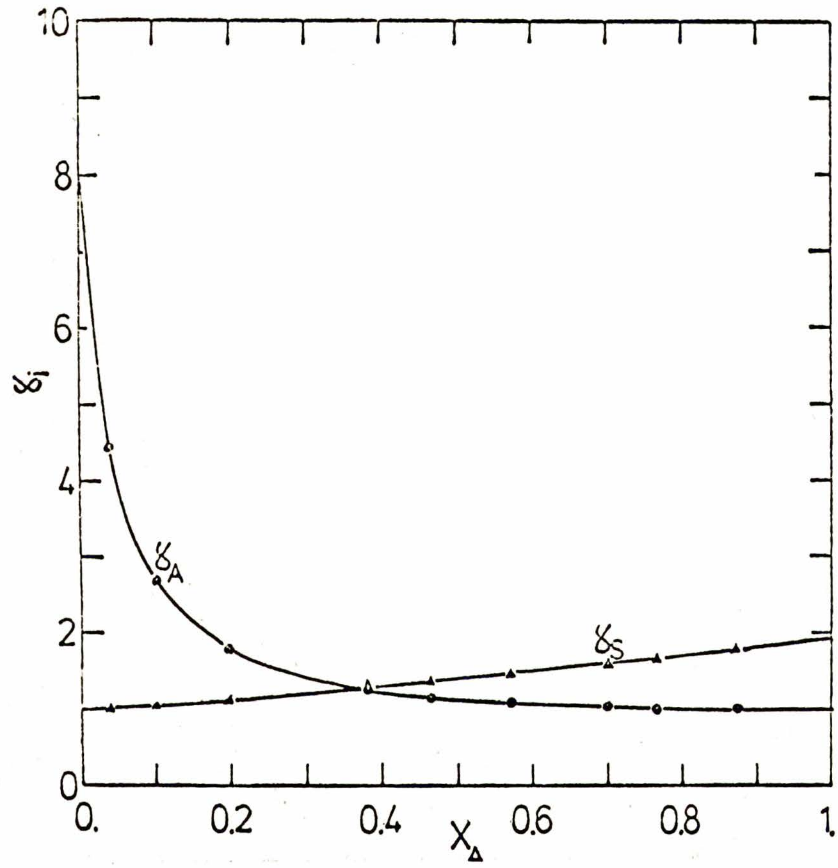
Nie uwzględnienie drugiego współczynnika wirialnego w obliczeniach, powoduje dobór innych wartości R_{21}, K, A i B i to w przypadku układu n-dodekanol-1 + n-heksan dość znaczny /tab. 11-6/.

Uzyskano więc na tyle dokładne skorelowanie wzorami empirycznymi, że można te wzory używać do dalszych przeliczeń bez straty dokładności w porównaniu z pierwotnymi danymi doświadczalnymi. W szczególności można było wykonać różniczkowanie po temperaturze i otrzymać opisane poniżej krzywe g^E, h^E i Ts^E od składu oraz g^E/RT, h^E/RT i s^E/R od temperatury.

Rozważmy teraz wpływ długości łańcucha oraz wpływ temperatury na współczynniki aktywności składników roztworu i na nadmiarowe funkcje termodynamiczne. Na rys. 11-3 pokazano zależność współczynników aktywności w roztworze n-heksanol-1 + n-heksan, a na rys. 11-4 w układzie n-dodekanol-1 + n-heksan w temperaturze 69,674°C. Wykresy sporządzono na podstawie danych z tab. 10.4.2-14 i 10.4.2-24. Widoczny jest wyraźny wpływ długości łańcucha alkoholu na współczynniki aktywności składników roztworu. Wraz ze wzrostem liczby węgli w łańcuchu alkoholu maleją współczynniki aktywności rys. 11-3 i 11-4 /patrz tab. 10.4.2-5 do 10.4.2-24/, co świadczy o wyraźnie mniejszych odchyleniach od prawa Raoulta /rys. 10.2-1, str. 102/. g^E w układzie n-heksanol-1 + n-heksan osiąga znacznie większe wartości niż w układzie n-dodekanol-1 + n-heksan /rys. 11-5 do 11-7/.



Rys. 11-3 Współczynniki aktywności składników układu n-heksanol-1 + n-heksan w temperaturze 69,674°C /Punkty zaczerpnięte z tab. 10.4.2-14/.



Rys. 11-4 Współczynniki aktywności składników układu n-dodekanol-1 + n-heksan w temperaturze 69,674°C /Punkty zaczerpnięte z tab. 10.4.2-24/.

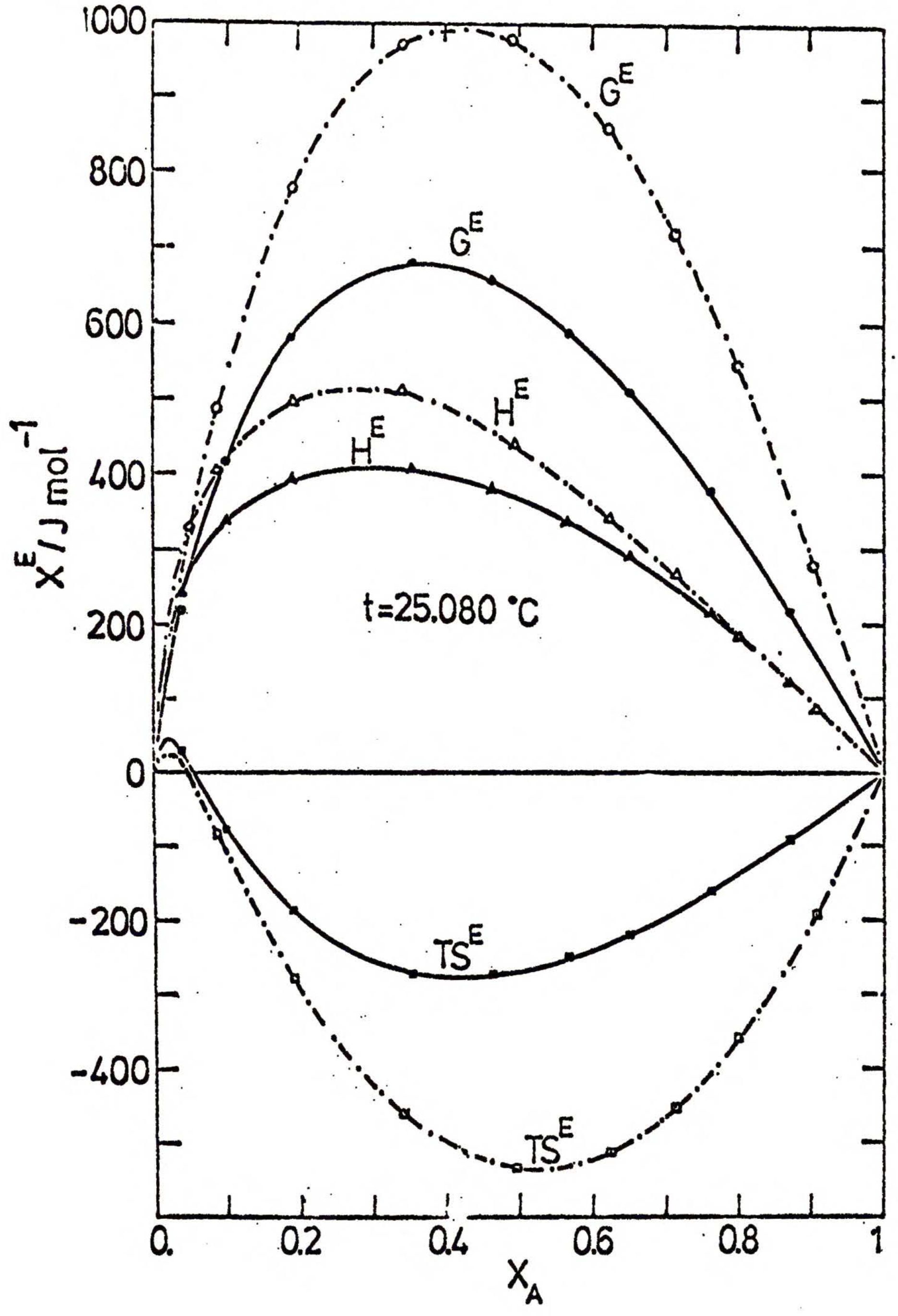
Na rys. 11-5, 11-6 i 11-7 pokazano przebieg nadmiarowych funkcji termodynamicznych g^E, h^E i Ts^E dla obu badanych układów w temperaturach 25,080, 50,006 i 69,674°C. /Wykresy sporządzono na podstawie danych z tab. 10.4.2-5, 10.4.2-10, 10.4.2-14, 10.4.2-15, 10.4.2-20 i 10.4.2-24/. Entalpia swobodna Gibbsa w układzie n-heksanol-1 + n-heksan wykazuje lekką asymetrię względem równomolowego składu roztworu - przesunięcie maksimum w kierunku mniejszego stężenia alkoholu. W układzie utworzonym przez n-dodekanol-1 + n-heksan, obserwujemy większą asymetrię względem składu równomolowego - znaczne przesunięcie maksimum w kierunku mniejszych stężeń alkoholu.

Porównanie nadmiarowej entalpii h^E daje podobne wyniki jak dla g^E. Obserwujemy większą asymetrię h^E względem składu w układzie n-dodekanol-1 + n-heksan. W układzie n-heksanol-1 + n-heksan h^E ma większe wartości.

Ts^E przyjmuje wartości dodatnie w roztworach o małym stężeniu alkoholu, zmienia następnie znak na ujemny dla większych x_A. W obu badanych układach wykazuje w przedziale ujemnych wartości asymetrię względem składu - przesunięcie w kierunku większych wartości x_A.

Ts^E w układzie n-heksanol-1 + n-heksan ma wartości mniejsze w porównaniu z układem n-dodekanol-1 + n-heksan, co wiąże się z większym uporządkowaniem położeń i orientacji spowodowanym obecnością wiązań wodorowych /silniejsza asocjacja/. Podobną sytuację obserwujemy w przypadku pozostałych badanych temperatur tab. 10.4.2-5 do 10.4.2-24.

Analiza wpływu temperatury na nadmiarowe funkcje termodynamiczne pozwala stwierdzić bardzo małą zmianę g^E w badanym przedziale temperatur w obu układach rys. 11-8 i 11-9, wzrost mak-

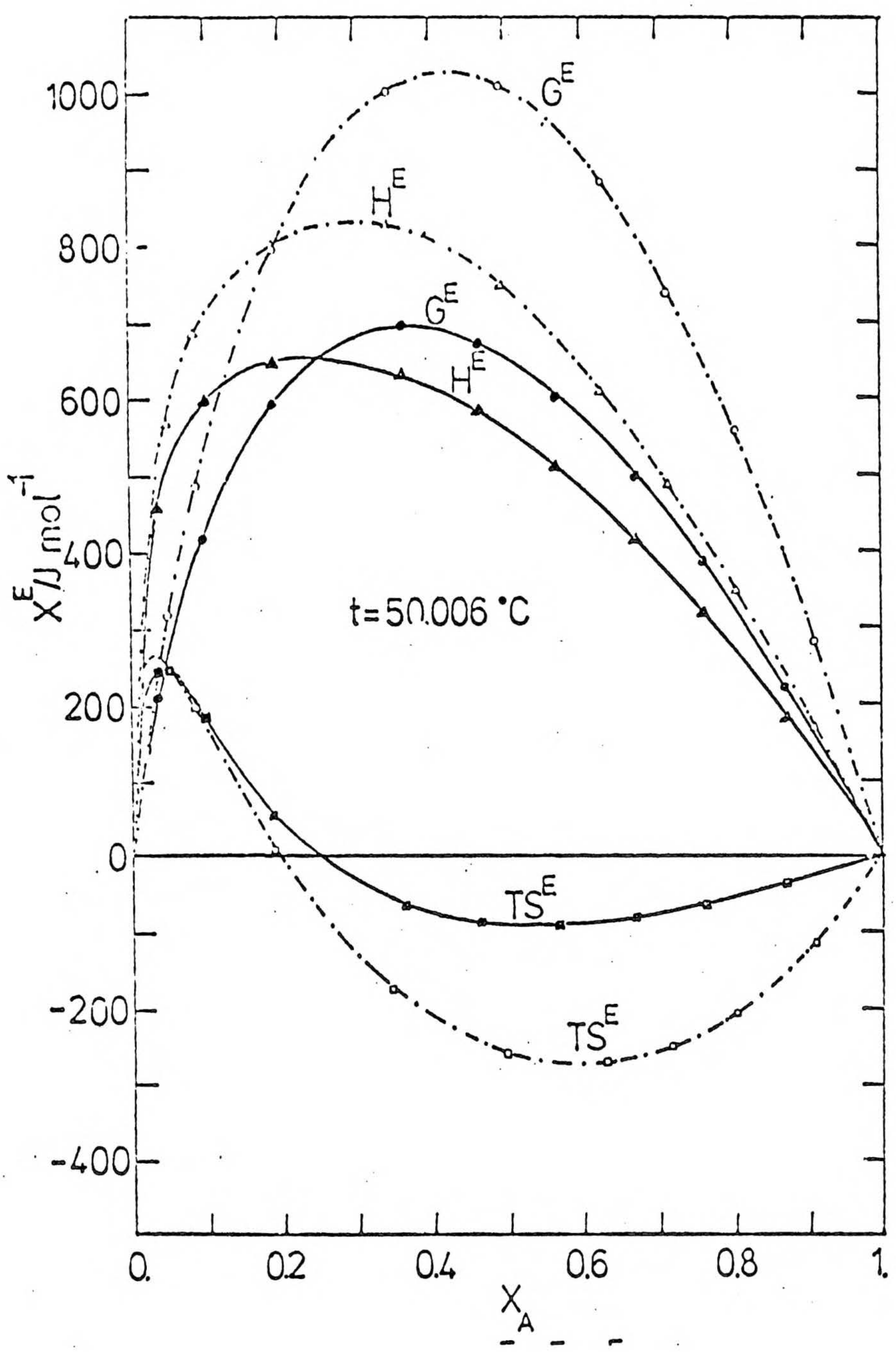


Rys. 11-5 Zależność nadmiarowych funkcji termodynamicznych od ułamka molowego alkoholu w temperaturze 25,080°C.

— · — układ n-heksanol-1 + n-heksan

——— układ n-dodekanol-1 + n-heksan

/Punkty przedstawiają wartości z tab. 10.4.2-5 i 10.4.2-15/.

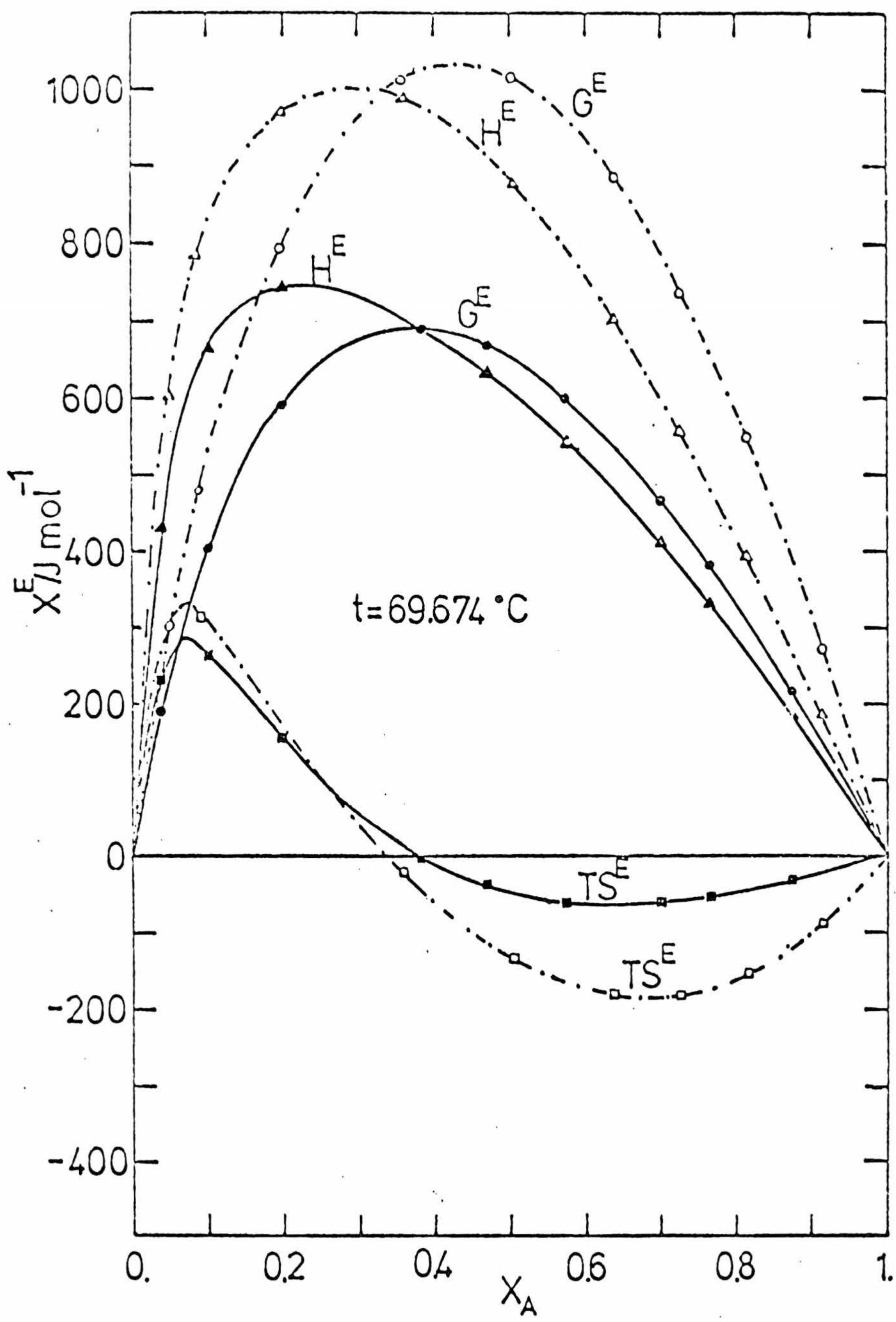


Rys. 11-6. Zależność nadmiarowych funkcji termodynamicznych od ułamka molowego alkoholu w temperaturze 50,006°C.

—·— układ n-heksanol-1 + n-heksan

—— układ n-dodekanol-1 + n-heksan

/Punkty przedstawiają wartości z tab. 10.4.2-10 i 10.4.2-20/.

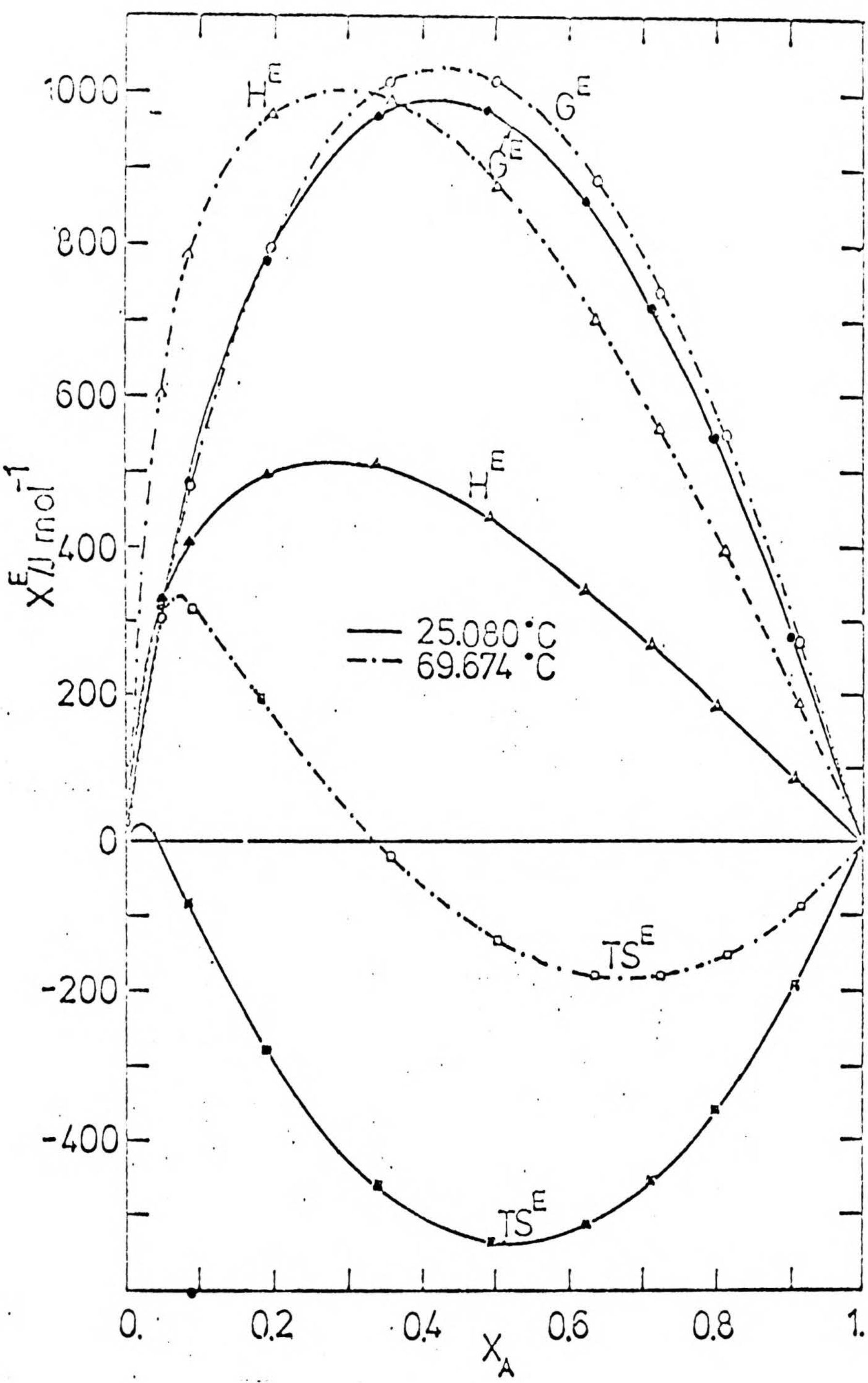


Rys. 11-7 Zależność nadmiarowych funkcji termodynamicznych od ułamka molowego alkoholu w temperaturze 69,674^{o}C.

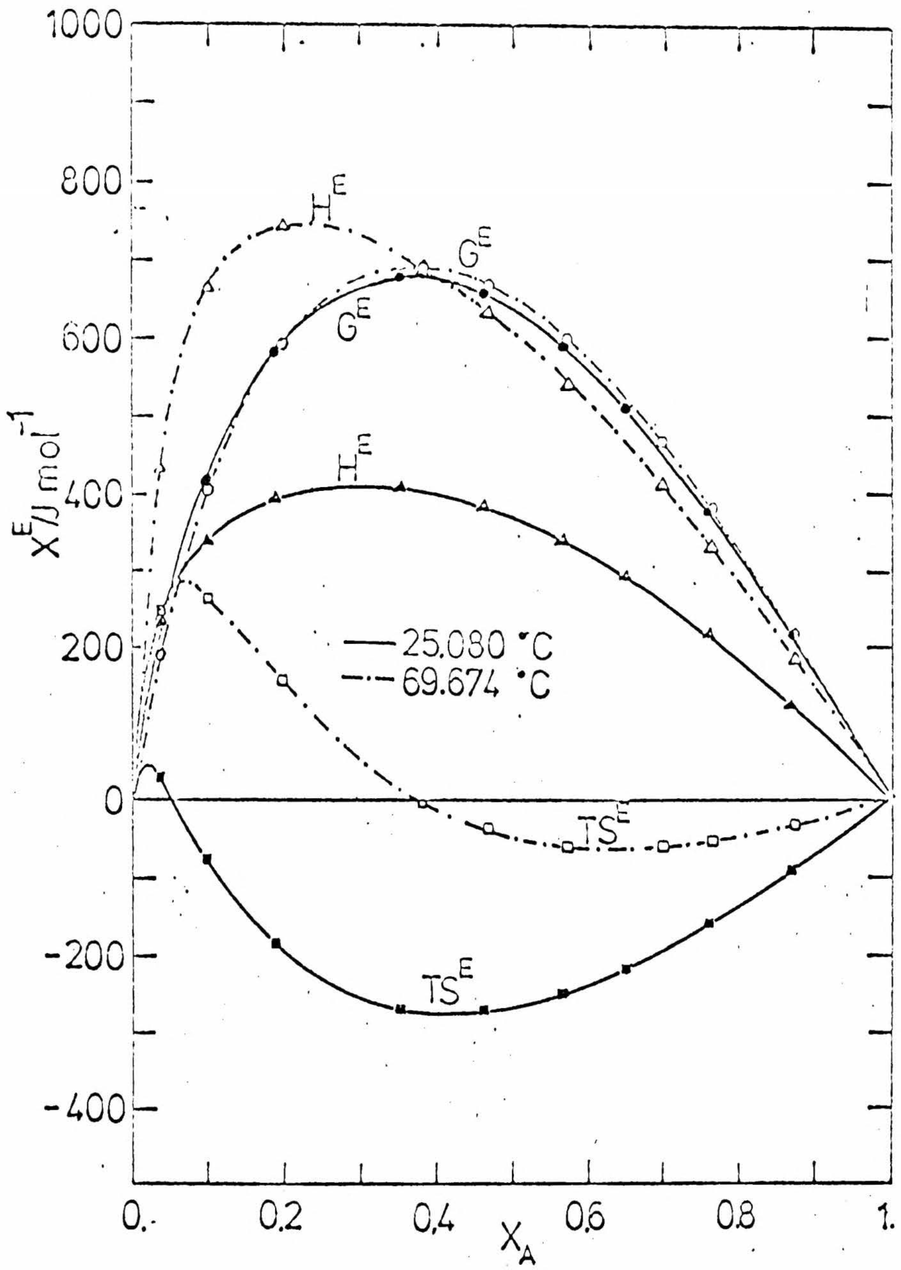
—·— układ n-heksanol-1 + n-heksan

_____ układ n-dodekanol -1 + n-heksan

/Punkty przedstawiają wartości z tab. 10.4.2-14 i 10.4.2-24/.



Rys. 11-8 Zależność nadmiarowych funkcji termodynamicznych od ułamka molowego alkoholu w układzie n-heksanol-1 + n-heksan w temperaturze 25,080 i 69.674°C.
/Punkty przedstawiają wartości z tab. 10.4.2-5 i 10,4.2-14/.



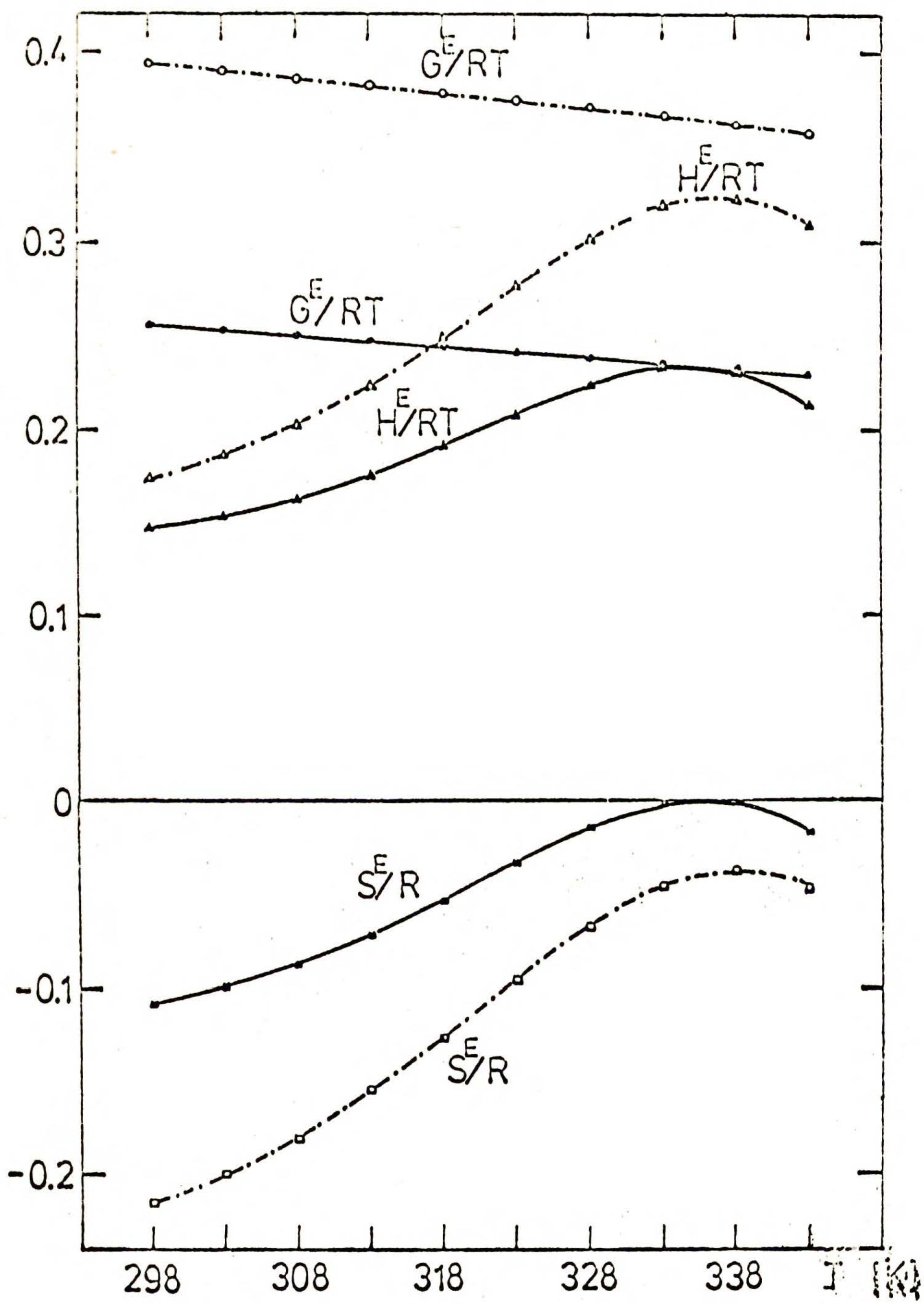
Rys. 11-9 Zależność nadmiarowych funkcji termodynamicznych od ułamka molowego alkoholu w układzie n-dodekanol-1 + n-heksan w temperaturze 25,080 i 69.674°C. /Punkty przedstawiają wartości z tab. 10.4.2-15 i 10.4.2-24/.

symalnych wartości g^E wraz ze wzrostem temperatury, przy czym g^E/RT i współczynniki aktywności składników roztworu maleją gdy temperatura wzrasta.

Ze wzrostem temperatury obserwujemy natomiast znaczny wzrost ciepła mieszania - nadmiarowej entalpii h^E, prawie podwojenie wartości w badanym przedziale temperatur - rys. 11-8 i 11-9 /dla wartości maksymalnych/.

Ts^E jak już napisano powyżej przybiera wartości dodatnie i ujemne w obu badanych układach, przy czym wraz ze wzrostem temperatury powiększa się zakres wartości dodatnich - punkt przecięcia z osią poziomą przesuwa się w kierunku większych wartości ułamków molowych alkoholu. Ts^E wraz ze wzrostem temperatury staje się bardziej dodatnie, co wiąże się z mniejszym uporządkowaniem roztworu, z malejącą liczbą wiązań wodorowych, a więc ze zmniejszaniem się asocjacji.

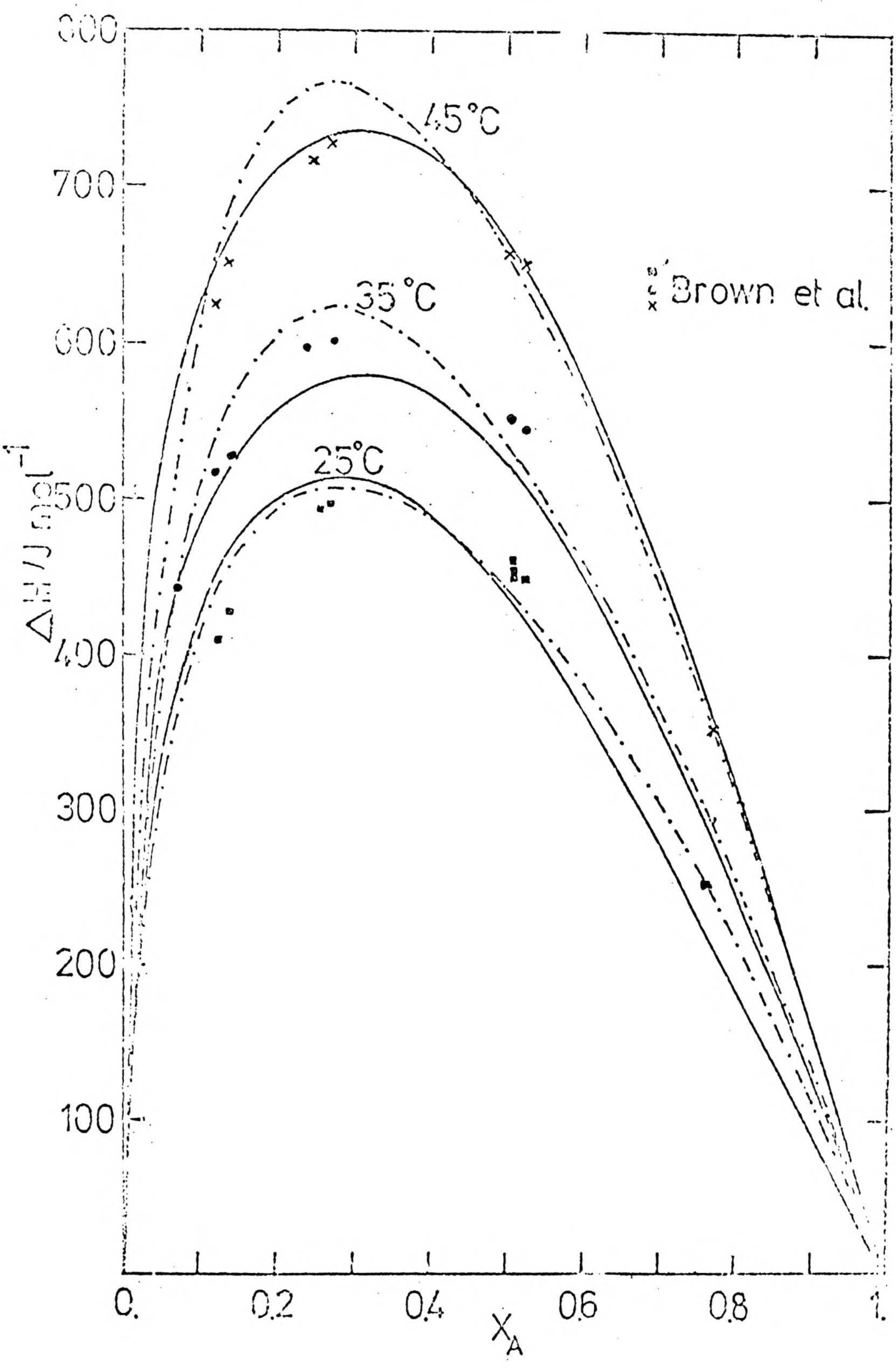
Na rys. 11-10 pokazano przebieg zależności g^E/RT, h^E/RT, s^E/R od temperatury w równomolowych roztworach obu badanych układów. g^E/RT zależy od temperatury liniowo i maleje wraz ze wzrostem temperatury. h^E/RT wzrasta wraz ze wzrostem temperatury osiągając maksimum w temperaturach 333 - 338 K w obu badanych układach. Pokazany przebieg h^E/RT w funkcji temperatury można wytłumaczyć następująco. Nadmiarowa entalpia musi być równa zeru dla $K \rightarrow \infty$ i $K = 0$, w pierwszym przypadku - bardzo silnej asocjacji żadne wiązanie wodorowe nie zostaje rozerwane pod wpływem rozpuszczalnika, w drugim nie ma żadnych wiązań wodorowych. Pomiędzy tymi dwoma granicznymi przypadkami - wartościami K, znajduje się K^* dla którego h^E osiąga maksimum, a ponieważ stała asocjacji K jest zależna od temperatury, istnieje więc określona temperatura T^*, której odpowiada K^*. W przedziale zbliżonym do temperatury T^* nadmiarowa entalpia zmienia się bardzo mało rys. 11 -10



Rys. 11-10 Zależność g^E/RT, h^E/RT, s^E/R od temperatury w roztworach równomolowych

-·-·-·-·- układ n-heksanol-1 + n-heksan

——— układ n-dodekanol-1 + n-heksan.



Rys. 11-11 Zależność ciepła mieszania od ułamka molowego alkoholu w układzie n-heksanol-1 + n-heksan. Punkty przedstawiają wartości otrzymane przez Browna, Focka i Smitha[20], linia przerywana przedstawia wartości otrzymane z modelu AA-MK, linia ciągła reprezentuje wielkości otrzymane z modelu AA-MK+VL.

/tab. 10.4.2-12 do 10.4.2-14 i 10.4.2-22 do 10.4.2-24/. W temperaturach $T < T^*$ obserwujemy duże przyrosty h^E z temperaturą, przy czym w przedziale tym mamy $c_p^E > 0$. W temperaturach $T > T^*$ obserwujemy zmniejszanie się h^E, $c_p^E < 0$.

Podobny kształt krzywych otrzymano dla s^E/R. Trudno jest przesądzić na podstawie powyższego obrazu o zachowaniu się roztworów badanych w dużych rozcieńczeniach, które nie były badane w niniejszej pracy.

Podsumowując otrzymane wartości nadmiarowych funkcji termodynamicznych pokazano na rys. 11-11 ciepło mieszania w funkcji ułamka molowego n-heksanolu-1 w temperaturze 25, 35 i 45°C dla układu n-heksanol-1 + n-heksan. Punkty przedstawią wartości otrzymane przez Browna, Focka i Smitha[20], linia przerywana reprezentuje wartości otrzymane z modelu AA-MK, a linia ciągła z modelu AA-MK+VL. Obliczone wartości ciepła mieszania są w bardzo dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi[20]. W literaturze nie znaleziono innego przykładu ilościowego określenia ciepła mieszania z danych równowagi ciecz-para z porównywalną dokładnością.

Przedstawione powyżej własności g^E, h^E i Ts^E układów n-heksanol-1 + n-heksan i n-dodekanol-1 + n-heksan spełniają ogólne prawidłowości dotyczące tych funkcji w układach utworzonych ze składnika asocjującego z rozpuszczalnikiem obojętnym. Uporządkujmy własności tego typu układów :

- W układzie występuje jeden składnik zasocjowany, którego cząsteczki tworzą wiązania wodorowe, rozcieńczanie powoduje rozrywanie pod wpływem rozpuszczalnika wiązań wodorowych, wymaga dostarczenia ciepła $h^E > 0$,

- Maksimum entalpii mieszania przesunięte jest w kierunku roztworów o mniejszej zawartości alkoholu, gdyż w mniejszych stężeniach rozrywana jest większość wiązań wodorowych.

- Obserwowane są ujemne wartości Ts^E, przy czym w zależności od temperatury pojawiają się wartości dodatnie Ts^E.
- Minimum Ts^E przesunięte jest w kierunku roztworów bardziej stężonych w alkohol.
- Nadmiarowa entalpia swobodna Gibbsa jest dodatnia, lekko asymetryczna względem równomolowego składu roztworu.

Jak wiadomo dla roztworów zasocjowanych nadmiarowa entalpia swobodna Gibbsa g^E składa się z dwu udziałów :

$$g^E = g^E_{asoc} + g^E_{res} \qquad /11 - 2/$$

g^E_{res} przedstawia wkład słabych oddziaływań międzycząsteczkowych obecnych w roztworach substancji niepolarnych i niezasocjowanych, ale także obecnych w roztworach zasocjowanych. Prigogine[155, 156] z współpracownikami badał ten udział w serii prac w latach 1949-1955 i wykazał, że przy pominięciu g^E_{res} roztwór zasocjowany nie może rozdzielić się na dwie fazy ciekłe. Udział g^E_{res} w ogólnej wartości g^E może być znaczący. Układy badane w tej pracy zostały dobrane tak aby udział g^E_{res} był możliwie jak najmniejszy.

Otrzymane wartości parametrów K - reprezentujące w modelu roztworów atermalnie zasocjowanych typu Mecke-Kemptera stałą asocjacji wyrażoną w ułamkach objętościowych, przy zastosowaniu przyjętej techniki swobodnego doboru R_{21} bez udziału przedstawiającego g^E_{res} nie mogą być rozpatrywane jako wartości rzeczywistych stałych asocjacji. Tym niemniej dają pogląd jakościowy na przebieg K z temperaturą oraz ze zmianą długości łańcucha alkoholu. Na podstawie otrzymanych wartości K dla modelu AA-MK tab. 10.4.1-1 i 10.4.1-2 stwierdzono, że oczywiście ze wzrostem temperatury asocjacja alkoholi maleje, przy czym dla układu n-dodekanol-1 + n-heksan otrzymano mniejsze wartości K, co jest zgodne z kierun-

kiem zmian otrzymanym przez Treszczanowicza[206], który korelując stałe asocjacji w serii homologicznej utworzonej z jednego rozpuszczalnika obojętnego i szeregu n-alkoholi, otrzymał prostą zależność mówiącą, że stałe asocjacji K są odwrotnie proporcjonalne do długości łańcucha alkoholu /wyrażonej liczbą segmentów/. Ze względu na przyjęcie dobieranego parametru R_{21} porównanie otrzymanych wartości K z wielkościami otrzymanymi z innych technik pomiarowych jest utrudnione. Na przykład Konopka[91-92] wyznaczył z pomiarów spektroskopowych stałą asocjacji K^{c} = 2, 70 l/mol dla układu n-heksanol-1 + n-heksan w temperaturze 35 °C, co jest zbliżone do K^{φ} = 55 otrzymane w tej pracy.

Na podstawie danych otrzymanych z pomiarów prężności pary w połączeniu z danymi otrzymanymi z innych technik pomiarowych : spektroskopia w podczerwieni[91-92], polaryzacja dielektryczna[99, 118], nasycenie dielektryczne[98, 100, 117] można opisać istniejącą sytuację w badanych roztworach n-heksanolu-1 i n-dodekanolu-1 w n-heksanie. W roztworach tych obok asocjatów liniowych - łańcuchowych występują, zwłaszcza w mniejszych stężeniach alkoholi asocjaty cykliczne. Małecki[118, 119] podaje, że w roztworach n-heksanolu-1 z n-heksanem 60 % całkowitej ilości dimerów i 37 % trimerów występuje w postaci cyklicznej. Krupkowski[98-100] badając układ n-dodekanol-1 + n-heksan, obserwował charakterystyczne minimum polaryzacji dielektrycznej w zakresie małych stężeń alkoholu, w którym czynnik korelacyjny polaryzacji nie przekracza wartości Rp = 1. Własność ta przypisywana jest multimerom cyklicznym o wypadkowym momencie dipolowym równym zero. Przeprowadzone pomiary nasycenia dielektrycznego[100] w układzie n-dodekanol-1 + n-heksan w temperaturze 20 °C wskazują na tworzenie się struktur znacznie prostszych, o mniejszym stopniu multimeryzacji w porównaniu z alkoholami o krótszym łańcuchu[118, 119]. W roztworach n-heksanol-1 + n-heksan przy stężeniu większym od 0, 7 ułamka molowego alkoholu

dominują asocjaty od tetramerów wzwyż, podczas gdy w roztworze n-dodekanolu-1 z n-heksanem w całym zakresie stężeń przeważają asocjaty prostsze.

W § 10.4.3 przedstawiono wyniki obliczeń przy przyjęciu modelu siatkowego Barkera /§ 4.6/. Przeprowadzone obliczenia /nie zamieszczone w pracy/ wykazały, że najprostsza postać modelu siatkowego Barkera uwzględniająca jedynie oddziaływania H-O nie daje zadawalających wyników. W celu otrzymania lepszych wyników trzeba uwzględnić nierealistyczną liczbę energii oddziaływań pomiędzy "punktami kontaktowymi". Stwierdzono dla układów badanych w niniejszej pracy, że model siatkowy Barkera opisuje jakościowo otrzymane funkcje termodynamiczne, odtwarza asymetrię entalpii mieszania, jednakże opis ilościowy napotyka na duże trudności. Przy założeniu wartości R_A i R_S proporcjonalnych do objętości molowych badanych związków, otrzymano jeden zestaw energii opisujący oba układy w temperaturze 25,080^{o}C ze średnimi odchyleniami kwadratowymi poszczególnych funkcji termodynamicznych i ciśnienia pokazanymi w tab. 10.4.3-4 i 10.4.3-5. Mogłyby to być wyniki uważane za zadowalające w porównaniu z publikowanymi pracami w literaturze, gdyby nie fakt, że przy zastosowaniu zależności AA-MK+VL otrzymano korelację z wartościami RMS 20-30 krotnie lepszą.

Przedstawiona dyskusja fenomenologiczna nie wyczerpuje interpretacji własności badanych roztworów. W połączeniu z pomiarami ciepła mieszania, a zwłaszcza ciepła właściwego[79] i przy wykorzystaniu obliczeń teoretycznych, będzie możliwe podanie głębszej interpretacji. Pierwsze obliczenia były już rozpoczęte w ramach niniejszej pracy i robocze równania w dwu wersjach podane są w Dodatku A. Dalsze rozwijanie tego typu obliczeń wykraczałoby daleko poza ramy niniejszej pracy.

12. ZESTAWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH WYNIKÓW PRACY

1. Zaprojektowano i zbudowano aparaturę do badania równowagi ciecz-para metodą statyczną dla zakresu parametrów : t 20 - 120 ^{o}C, p 0 - 1 atm, x - pełny zakres stężeń. Aparaturę wytestowano wykonując pomiar prężności pary n-oktanu, n-heksanu i układu n-heksan + n-heksadekan.

2. W zbudowanej aparaturze statycznej wykonano pomiary prężności pary czystych składników : n-heksanu i n-heksanolu-1 w dziesięciu temperaturach i n-dodekanolu-1 w dwu najwyższych badanych temperaturach. Prężności par n-heksanu i n-heksanolu-1 skorelowano równaniem Antoine'a i podano jego współczynniki.

3. Wykonano pomiary prężności par układów n-heksanol-1 + n-heksan i n-dodekanol-1 + n-heksan w temperaturach 25,080; 30,001; 34,996; 40,067; 45,063; 50,006; 55,061; 60,013; 65,026; i 69,674 ^{o}C w pełnym zakresie stężeń, to jest dla 9 składów od 0,05 do 0,90 ułamka molowego alkoholu.

4. Otrzymane prężności par układów n-heksanol-1 + n-heksan i n-dodekanol-1 + n-heksan skorelowano zależnościami modelu roztworów atermalnie zasocjowanych typu Mecke-Kemptera /AA-MK/, oraz w wersji drugiej zależnościami na współczynniki aktywności wynikającymi z modelu AA-MK połączonymi z równaniami Van Laara /AA-MK+VL/ /rów. 10.4.2-1 str. 145/, stosując poprawki na przestrzeń szkodliwą, objętość cieczy i niedoskonałość pary.

5. Zaproponowano zastosowanie równań wyprowadzonych pierwotnie dla modelu roztworów atermalnie zasocjowanych typu Mecke-Kemptera do korelacji danych równowagowych ciecz-para roztworów zasocjowanych, przy założeniu swobodnego doboru parametrów $R_{21} > 0$ i $K > 0$. Stwierdzono, że zastosowanie tego rodzaju korelacji do układów badanych w niniejszej pracy daje lepsze wyni-

ki od powszechnie stosowanych w literaturze równań Wilsona, NRTL, Redlicha-Kistera i Van Nessa.

6. Zastosowanie do korelacji równań AA-MK+VL /rów. 10.4.2-1, str. 145/ pozwoliło opisać bardzo dobrze prężności par obu badanych układów. Otrzymano średni błąd kwadratowy ciśnienia dla układu n-heksanol-1 + n-heksan 10 krotnie i n-dodekanol-1 + n-heksan 3,5 krotnie mniejszy w porównaniu z odpowiednimi wartościami RMS z modelu AA-MK i niewiele większy od oszacowanych błędów odczytu /$\pm$ 0,02 mm Hg/.

7. W obu wersjach korelacji otrzymane parametry R_{21} i K /w AA-MK/ oraz R_{21}, K, A i B /w AA-MK+VL/ zmieniają się płynnie z temperaturą. Pozwoliło to na opisanie ich wielomianami drugiego lub trzeciego stopnia, co z kolei umożliwiło obliczenie pochodnych po temperaturze dla współczynników aktywności.

8. W oparciu o otrzymane wyniki doświadczalne, przeprowadzone obliczenia numeryczne dały stałe równań opisujące współczynniki aktywności /w obu wersjach AA-MK i AA-MK+VL/, umożliwiające wyznaczenie parametrów równowagi ciecz-para w pełnym zakresie stężeń dla dowolnej temperatury w przedziale 25 - 70°C, w warunkach izotermicznych.

9. Stosując parametry otrzymane z obu modeli /AA-MK i AA-MK+VL/ obliczono dla obu układów nadmiarowe funkcje termodynamiczne g^E, h^E i Ts^E we wszystkich badanych temperaturach.

10. Obliczone wartości ciepeł mieszania w temperaturze 25, 35 i 45°C dla układu n-heksanol-1 + n-heksan są w bardzo dobrej zgodności /rys. 11-11, str. 204/ z danymi doświadczalnymi otrzymanymi przez Browna, Focka i Smitha[20]. Potwierdza to konsystencję termodynamiczną otrzymanych wyników w tej pracy i prawidłowość proponowanych korelacji.

11. Porównano otrzymane wartości średniego błędu kwadratowego ciśnienia RMS obu stosowanych modeli z wartościami otrzymanymi przy zastosowaniu do korelacji czteroparametrowych równań Abbotta i Van Nessa[1] /5.3-8/. Porównanie wypada na korzyść zaproponowanej korelacji AA-MK+VL.

12. Przeprowadzono analizę regresji, podając przestrzeń parametrów R_{21}, K, A i B dla poziomu ufności 95 % w modelu AA-MK+VL, oraz oszacowano wpływ tych wielkości na nadmiarową entalpię swobodną Gibbsa.

13. Przedyskutowano, na podstawie otrzymanych wyników prężności pary i nadmiarowych funkcji termodynamicznych g^E, h^E i Ts^E, wpływ długości łańcucha alkoholu oraz temperatury na asocjację. Stwierdzono w badanych układach przebieg nadmiarowych funkcji termodynamicznych w zależności od składu roztworu jak i temperatury charakterystyczny dla roztworów zasocjowanych,pomimo długiego łańcucha cząsteczki alkoholu.

14. Stwierdzono, że nadmiarowa entalpia mieszania $/h^E/RT/$ w obu układach rośnie z temperaturą przy stałym składzie roztworów, aż do temperatur 335 - 338 K i maleje następnie w temperaturach wyższych. Stwierdzono, że dla ustalonego składu w obu badanych układach g^E/RT ma zależność od temperatury bardzo bliską zależności liniowej i maleje ze wzrostem T.

15. Wykonano obliczenia numeryczne z zastosowaniem modelu siatkowego Barkera, podano zestaw czterech energii opisujący równocześnie układ n-heksanol-1 + n-heksan i n-dodekanol-1 + n-heksan w temperaturze 25,080°C przy wartościach R_A = 5,70 i 10,23 oraz R_S = 6 odpowiednio dla n-heksanolu-1, n-dodekanolu-1 i n-heksanu. Obliczenia przeprowadzono dla sieci o liczbie koordynacyjnej z = 4. Stwierdzono znacznie gorszą przydatność równań na współczynniki aktywności wynikających z teorii Barkera do opisu badanych roztworów.

16. Opracowano 5 programów dla maszyny matematycznej umożliwiających wykonanie wszystkich przedstawionych obliczeń w tej pracy. Stosując te programy wyznaczano stałe R_{21} i K w modelu AA-MK, R_{21}, K, A i B w modelu AA-MK+VL i energie oddziaływań w siatkowym modelu Barkera.

Otrzymane wyniki w tej pracy były w znacznej części zreferowane[224] na międzynarodowym seminarium poświęconym zagadnieniom równowagi ciecz-para "Vapour-Liquid Equilibrium in Multicomponent Mixtures" Jabłonna 1975.

L I T E R A T U R A

1. Abbott M.M., Van Ness H.C., AIChE Journal, 1975, 21, 62.
2. Abbott M.M., Floess J.K., Walsh Jr., G.E., Van Ness H.C., AIChE Journal, 1975, 21, 72.
3. Ambrose D., Sprake C.H.S., J. Chem. Thermodynamics, 1970, 2, 631.
4. Ambrose D., Ellender J.H., Sprake C.H.S., J.Chem. Thermodynamics, 1974, 6, 909.
5. Barker J.A., J. Chem. Phys., 1952, 20, 1526.
6. Barker J.A., J. Chem. Phys., 1953, 21, 1391.
7. Barker J.A., Brown I., Smith F., Discus. Faraday Soc., 1953, 15, 142.
8. Barker J.A., Fock W., Discus. Faraday Soc., 1953, 15, 188.
9. Barker J.A., Aust. J. Chem., 1953, 6, 207.
10. Barker J.A., Smith F., J. Chem. Phys. 1954, 22, 375.
11. Batino R., Chem. Rev., 1971, 71, 5.
12. Baxendale J.H., Enüstün B.V., Stern J., Phil. Trans. A, 1951, 243, 169.
13. Bellemans A., praca nieopublikowana.
14. Benedict M., Johnson C.A., Salomon E., Rubin L.C., Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 1945, 41, 371.
15. Benson G.C., Murakami S., Jones D.E.G., J.Chem. Thermodynamics, 1971, 3, 719.
16. Bottomley G.A., Reeves C.G., J.Chem.Soc., 1958, 3794.
17. Boublikova L., Lu B.C.Y., J.Appl.Chem. /London/, 1969, 19, 89.
18. Boublik T., Fried V., Hala E., Vapour pressures of poure compounds, Amsterdam 1973.
19. Brombacher W.G., Johnson D.P., Cross J.L., "Mercury Barometer and Manometers", National Bureau of Standards Monograph 8, May 1960.
20. Brown I., Fock W., Smith F., Aust.J.Chem., 1964, 17, 1106.

21. Brown I., Fock W., Smith F., J.Chem.Thermodynamics, 1969, 1,273.

22. Brown G.N., Ph.D. Dissertation, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Ga., 1970.

23. Buchowski H., Roczniki Chem., 1968, 165;167.

24. Buchowski H., Jaroniowa H., First International Conference on Calorimetry and Thermodynamics, Warsaw, Ang. 31-Sept. 4, 1969.

25. Byer S.M., Gibbs R.E., Van Ness H.C., AIChE Journal, 1973, 19, 245.

26. Christian S.D., J. Phys.Chem., 1960, 64, 764.

27. Coggeshall N.D., Saier E.L., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5414.

28. Costello J.M., Bowden S.T., Rec. Trav.Chim, 1958, 77, 36.

29. Cottrell F.G., J. Amer.Chem. Soc., 1919, 41, 721.

30. Cova D.R., Rains R., J.Chem.Eng.Data, 1974, 19, 251.

31. Dacre B., Benson G.C., Can.J. Chem., 1963, 41, 278.

32. Davies M., Kybett B., Trans.Faraday Soc., 1965, 61, 1608.

33. Diaz Pena M., Ann. de Fisica, 1970, 66, 377.

34. Diaz Pena M., Rodriquez Cheda D., An. Quim., 1970, 66, 637.

35. Diaz Pena M., Rodriquez Cheda D., An. Quim., 1970, 66, 721.

36. Diaz Pena M., Rodriquez Cheda D., An. Quim., 1970, 66, 737.

37. Diaz Pena M., Rodriquez Cheda D., An. Quim., 1970, 66, 747.

38. Doleżalek F., Z. phys.Chem., 1908, 64, 727.

39. Draper N.R., Smith H., Analiza regresji stosowana, PWN Warszawa 1973.

40. Elbe G., J.Chem.Phys., 1934, 2, 73.

41. Ellis S.R.M., Spurr M.J., Brit. Chem.Eng., 1961, 6, 92.

42. Ellis S.R.M., McDermott C., Chiang C.S., Brit.Chem.Eng. 1967, 12, 727.

43. Erdös E., Coll. Czech.Chem.Comm., 1953, 18, 727.

44. Everett D.H., Penney M.F., Proc. Roy. Soc. A, 1952, 212, 149.

45. Ferguson J.B., J. Phys. Chem., 1932, 36, 1123.

46. Ferguson J.B., Freed M., Morris A.C., J. Phys. Chem., 1933, 37, 87.

47. Fletcher A.N., Heller C.A., J. Phys. Chem., 1967, 71, 3742.

48. Flory P.J., J. Chem. Phys. 1941, 9, 660; 1942, 10, 51; 1944, 12, 425.

49. Forsythe G.E., J. Soc. Ind. Appl. Math., 1957, 5, 74.

50. Frolich K., Tauch E.J., Hogan J.J., Peer A.A., Ind. Eng. Chem., 1931, 23, 548.

51. Fu S.J., Lu B.C.Y., J. Appl. Chem. /London/, 1966, 16, 324.

52. Geiseler G., Quitzsch K., Vogel H.G., Pilz D., Sachse H., Z. phys. Chem. N.F., 1967, 56, 288.

53. Gibbs R.E., Van Ness H.C., Ind. Eng. Chem. Fundom., 1972, 11, 410.

54. Giddings J.C., Keller R.A., Advance in Chromatography, t. I, New York 1965.

55. Ginell R., J. Colloid. Sci., 1948, 3, 1.

56. Ginell R., J. Polymer Sci., 1951, 7, 415.

57. Ginell R., Shurgan J., J. Chem. Phys., 1955, 23, 964; 1356.

58. Gjaldbaek J.C., Niemann H., Acta Chem. Scand., 1958, 12, 1015.

59. Goates J.R., Snow R.L., James M.R., J. Phys. Chem., 1961, 65, 355.

60. Gomez - Ibanez J.D., Shieh J.J.C., J. Phys. Chem., 1965, 69, 1660.

61. Gonzalez Posa C., Nunez L., Villar E., J. Chem. Thermodynamics, 1972, 4, 275.

62. Guggenheim E.A., "Thermodynamics", North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1967, V edition.

63. Guggenheim E.A., "Mixtures", Oxford 1953.

64. Gurukul S.M.K.A., Raju B.N., J. Chem. Eng. Data, 1966, 11, 501.

65. Hala E., Pick J., Fried V., Vilim O., "Vapour-Liquid Equilibrium", Pergamon Press Ltd. 1967.

66. Harris H.G., Prausnitz J.M., AIChE Journal, 1968, 14, 737.

67. Haskell R.W., Hollinger H.B., Van Ness H.C., J.Phys.Chem., 1968, 72, 4534.

68. Heil J.F., Prausnitz J.M., AIChE Journal, 1966, 12, 678.

69. Hermsen R.W., Prausnitz J.M., Chem. Eng. Sci., 1963, 18, 485.

70. Hildebrandt J.M. Chem. Rev., 1949, 44, 37.

71. Hildebrandt J.M., Scott R.L., "The Solubility of Non-Electroytes" 3-rd, ed., New York 1950.

72. Ho J.C.K., Lu B.C.Y., J. Chem. Eng. Data, 1963, 8, 553.

73. Hollo J., Lengyel T., Periodica Polytech. 1958, 2, 173.

74. Holmes M.J., Van Winkle M., Ind. Eng. Chem., 1970, 62, 21.

75. Hudson J.W., Van Winkle M., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 1970, 9, 466.

76. Huggins M.L., J. Chem. Phys. 1941, 9, 440; Ann. N.Y. Acad. Sci. 1942, 43, 1; J. Phys. Chem., 1942, 46, 151.

77. Hwa S.P.C., Ziegler W.T., J. Phys. Chem. 1966, 70, 2572.

78. Jackowski A., Roczniki Chem. 1974, 48, 491.

79. Jedlińska J., Praca doktorska /nieopublikowana/.

80. Kalinowska B., Wóycicka M.K., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1973, 21, 845.

81. Katz K., Newman M., Ind. Eng. Chem., 1956, 48, 137.

82. Kehiaian H., Badanie termodynamiczne asocjacji międzycząsteczkowej aniliny, IChF. Warszawa 1966.

83. Kehiaian H., Treszczanowicz A., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1968, 16, 445.

84. Kemme H.R., Kreps S.T., J. Chem. Eng. Data, 1969, 14, 98.

85. Kempter H., Mecke R., Naturwiss, 1939, 27, 583; Z. phys. Chem., 1940, B46, 229.

86. Klapproth H., Nova Acta Leopold., 1940, 9, 305.
87. Klesper I., Z. phys. Chem. /Frankfurt/, 1966, 51, 1.
88. Kobayashi R., Chappelear P.S., Deans H.A., Ind. Eng. Chem., 1967, 59, No 10, 63.
89. Kogan V.B., Fridman V.M., Romanova T.G., Ż. Fiz. Chim., 1959, 33, 1521.
90. Komarenko V.G., Manzhlii V.G., Ukr. Fiz. Ż., 1968, 13, 385; CA : 1968, 69, 70519.
91. Konopka R., Pędzisz B., Jurewicz M., Acta Phys. Polon., 1971, A40, 751.
92. Konopka R., Wilk E., Acta Phys. Polon. 1972, A41, 35.
93. Kożdoń A., "Badanie oddziaływań międzycząsteczkowych w dwu-składnikowych roztworach nieelektrolitów na podstawie gęstości", Warszawa 1969.
94. Kretschmer C.B., Wiebe R., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3778.
95. Kretschmer C.B., Wiebe R., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 1276.
96. Kretschmer C.B., Wiebe R., J. Chem. Phys., 1954, 22, 1697.
97. Kręglewski A., Zawisza A.C., Wecsile J., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser Sci. Chim., 1965, 13, 195.
98. Krupkowski T., PTPN - Fizyka Dielek. i Radiosp., 1966, 3, 125.
99. Krupkowski T., PTPN - Fiz. Dielek. Radiosp., V/2, 1971, 233.
100. Krupkowski T., PTPN - Fiz. Dielek. Radiosp., V/2, 1971, 243.
101. Kudryavtseva L.S., Susarev M.P., Ż. Prikl. Chim., 1963, 36, 1471.
102. Kuo Chia-Ming, Robinson R.L. Jr, Chao Kwang-Chu, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1970, 9, 564.
103. Lannung A., Gjaldbaek J.C., Acta Chem. Skand., 1960, 14, 1124.
104. Larson C.P., Tassios D.P., Ind. Eng. Chem., Process. Des. Develop., 1972, 11, 35.

105. Lassettre E.N., J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1383.
106. Lee S.C., J. Phys. Chem., 1931, 35, 3558.
107. Lee L.L., Scheller W.A., J. Chem. Eng. Data, 1967, 12, 497.
108. Levichev S.A., Fiz-Khim. Svoistva Rastwora, 1964, 219; CA : 63, 2432h.
109. Lewis W.K., Murphree E.V., J. Amer. Chem. Soc., 1924, 46, 1.
110. Liao H.L., Martire D.E., Anal. Chem., 1972, 44, 498.
111. Lindberg G.N., Tassios D.P., J. Chem. Eng. Data, 1971, 16, 52.
112. Liunglin J.J., Van Ness H.C., Chem. Eng. Sci., 1962, 17, 531.
113. Ma Y.H., Kohn J.P., J. Chem. Eng. Data, 1964, 9. 3.
114. Malanowski S., "Równowaga ciecz-para", PWN Warszawa 1974.
115. Malesiński W. "Teoria roztworów ciekłych w stanie równowagi", PAN 1961.
116. Malesiński W. "Azeotropy", PWN Warszawa 1965.
117. Małecki J. J. Chem. Phys., 1962, 36, 2144.
118. Małecki J. J. Chem. Phys., 1965, 43, 1351.
119. Małecki J. PTPN - Fiz. Dielek. Radiosp., 1966, 3, 97.
120. Małecki J. PTPN - Fiz. Dielek. Radiosp., V/1, 1969, 5.
121. Margules M., Sitzber. Akad. Wiss. Wien. Math. Naturw., 1895, 104, 1243.
122. Marsh K.N., Trans. Faraday Soc., 1968, 64, 883.
123. McCracken P.G., Storvick T.S., Smith J.M., J. Chem. Eng. Data, 1960, 5, 130.
124. McDermott C., Ellis S.R.M., Chem. Eng. Sci., 1965, 20, 545.
125. McGlashan M.L., Williamson A.G., Trans. Faraday Soc., 1961, 57, 588.

126. McGlashan M.L., Potter D.J.B., Proc. Roy.Soc., 1962, A267, 478.

127. Minh D.C., Ruel M., Can.J. Chem.Eng., 1970, 48, 501.

128. Minh D.C., Ruel M., Can.J. Chem.Eng., 1971, 49, 159.

129. Mixon F.O., Gumowski B., Carpenter B.H., Ind.Eng.Chem. Fundam., 1965, 4, 455.

130. Nagahama K., Suda S., Hakuta T., Hirata M., Sekiyu Gakkai Shi, 1971, 14, 252; CA : 75, 41029.

131. Nagata I., Ohta T., J.Chem.Eng.Japan, 1972, 5, 232.

132. Nagata I., J. Chem. Eng. Japan, 1973, 6, 18.

133. Nagata I., Ohta T., J.Chem.Eng.Japan, 1973, 6, 211.

134. Nagata I., Yamada T., J.Chem.Eng. Japan, 1973, 6, 215.

135. Nagata I., Yamada T., J.Chem.Eng.Data, 1973, 18, 87.

136. Nagata I., Yamada T., Ind.Eng.Chem.Process Des.Develop., 1974, 13, 47.

137. Nagata I., J.Chem.Eng.Data, 1975, 20, 110.

138. Newman R.B., Ph.D. Thesis, Columbia University 1953, Disert. Abstr., 1956, 16, 927.

139. Nitta T., Katayama T., J.Chem.Eng.Japan, 1973, 6, 1.

140. Nitta T., Katayama T., J.Chem.Eng.Japan, 1973, 6, 224.

141. O'Connell J.P., Prausnitz J.M., Ind.Eng.Chem. Process Des.Develop., 1967, 6, 245.

142. Ogrodnikov S.K., Kogan V.B., Nemtsor M.S., Z.Prikl.Chim., 1960, 33, 2685.

143. Orye R.V., Prausnitz J.M., Ind.Eng.Chem., 1965, 57, No 5, 18.

144. Othmer D.F., Ind.Eng.Chem., 1928, 20, 745.

145. Pahlke H., Wolf J., Wehage K., Z.phys.Chem. /Frankfurt/, 1935, B28, 1.

146. Papousek D., Papouskova Z., Pago L., Z.phys.Chem., 1959, 211, 231.

147. Petty L.B., Smith J.M., Ind.Eng.Chem., 1955, 47, 1258.
148. Piekara A., J.Chem.Phys., 1962, 36, 2145.
149. Pimentel G.C., McClellan A.L., "The Hydrogen Bond", San Francisco 1960.
150. Pitzer K.S., Curl Jr. R.F., J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 2369.
151. Polak J., Lu B.C.-Y., Can.J.Chem., 1973, 51, 4018.
152. Prabhu P.S., Van Winkle M., J.Chem.Eng.Data, 1963, 8, 210.
153. Prausnitz J.M., "Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria", Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1969.
154. Prausnitz J.M. Eckert C.A., Orye R.V., O'Connell J.P., "Computer Calculation for Multicomponent Vapour-Liguid Equilibria", Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1967.
155. Prigogine I., Defay R., transt. Evertt D.H., "Chemical Thermodynamics", Longmans, Green and Co. 1954.
156. Prigogine I. "Molecular theory of Salutions", The Hague 1957.
157. Raal J.D., Code R.K., Best D.A., J.Chem.Eng.Data, 1972, 17, 211.
158. Ramalho R.S., Delmas J., Can.J.Chem.Eng., 1968, 46, 32.
159. Ramalho R.S., Delmas J., J.Chem.Eng. Data, 1968, 13, 161.
160. Ramalho R.S., Ruel M., Can. J.Chem.Eng., 1968, 46, 456.
161. Rao P.R., Chiragnjivi C., Dasarao J., J.Appl.Chem., 1968, 17, 166.
162. Ratcliff G.A., Chao K.C., Can.J. Chem. Eng., 1969, 47, 148.
163. Redlich O., Kister A.T., J.Chem.Phys., 1947, 15, 849.
164. Redlich O., Kister A.T., Ind.Eng.Chem., 1948, 40, 345.
165. Rećko W.M., Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Chim., 1968, 16, 549. .

166. Rećko W.M. Praca doktorska IChF, Warszawa 1969.

167. Rećko W.M., Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Chim., 1970, 18, 297.

168. Reid R.C., Sherwood T.K., "The Properties of Gases and Liquids" N.York 1958.

169. Renon H., Prausnitz J.M., Chem.Eng.Sci., 1967, 22, 299; 1891.

170. Renon H., Prausnitz J.M., AIChE Journal, 1968, 14, 135.

171. Renon H., Asselineau L., Cohen G., Rimbault C., "Calcul sur ordinateur des equilibres liquidevapeur et liquide-liquide". Paris 1971.

172. Rose A., Supina W.R., J.Chem.Eng.Data, 1961, 6, 173.

173. Rowlinson J.S., "Liquids and liquid mixtures"., Butterworths 1969.

174. Sarolea-Mathot L., Trans.Faraday Soc., 1953, 49, 8.

175. Sassa Y., Katayama T., J.Chem.Eng.Japan, 1973, 6, 31.

176. Savini C.G., Winterhalter D.R., Van Ness H.C., J.Chem.Eng.Data, 1965, 10, 168.

177. Savini C.G., Winterhalter D.R., Van Ness H.C., J.Chem.Eng. Data, 1965, 10, 171.

178. Scatchard G., Wood S.E., Mochel J.M., J.Phys.Chem., 1939, 43, 119.

179. Scatchard G., Wood S.E., Mochel J.M., J.Amer.Chem.Soc., 1940, 62, 712.

180. Scatchard G., Chem.Rev., 1949, 44, 7.

181. Scatchard G., Wilson G.M., Satkiewicz F., J.Amer.Chem.Soc., 1964, 86, 125.

182. Schukarew A., Z.phys.Chem., A, 1910, 71, 90.

183. Selected Values of Properties of Chemical Compounds, Manufacturing Chemist Assotiation Research Project, Thermodynamic Research Center Data Project.

184. Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compands, API Research Project 44.

185. Singh J., Benson G.C., Can.J.Chem., 1968.,46,1249.

186. Sinor J.E., Weber J.H., J.Chem.Eng.Data, 1960,5,243.

187. Smirnova N.A., Kurtyina L.M., Ż.Fiz.Chim., 1969,43,1883.

188. Smith V.C., Robinson R.L., J.Chem.Eng.Data, 1970,15,391.

189. Smith F., Brown I., Aust.J.Chem., 1973,26,691.

190. Smith F., Brown I., Aust.J.Chem., 1973,26,705.

191. Smyth C.P., Engel E.W., J.Amer.Chem.Soc., 1929,51,2660.

192. Staveley L.A.K., Spice B., J.Chem.Soc., 1952,406.

193. Stecki J., Bull. Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Chim., 1959,7,51.

194. Stecki J., Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Chim., 1961,9,151.

195. Stecki J., "Teoria roztworów ciekłych w stanie równowagi" tom II, PAN 1961.

196. Stecki J., Woycicka M.K., Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Chim., 1974,22,37.

197. Stokes R.H., Burfitt C., J.Chem.Thermodynamics, 1973,5,623.

198. Szurkowski B., Acta.Phys.Polon.A, 1973,43,329.

199. Swiętosławski W. Romer W., Bull.Acad.Sci.Polon. A, 1924,1924,59.

200. Swiętosławski W., Roczniki Chem., 1929,9,266.

201. Tao L.C., Ind. Eng.Chem., 1961,53,307.

202. Tenn F.G., Missen R.W., Can.J.Chem.Eng., 1963,41,12.

203. Thinh T.P., Ramalho R.S., Kaliaguine S.C., J.Chem.Eng.Data, 1975,20,61.

204. Timmermanns J., Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, vol. I and II, New York 1965.

205. Tobolsky A.V., Eisenberg A., J.Amer.Chem.Soc., 1960,82,2289.
206. Treszczanowicz A. "Zastosowanie modeli roztworów nieatermalnie zasocjowanych do przewidywania nadmiarowych funkcji termodynamicznych roztworów tworzonych przez alkohol i rozpuszczalnik obojętny. Praca doktorska IChF, Warszawa 1973.
207. Treszczanowicz A., Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci,Chim., 1973,21,189; 197.
208. Tsonopoulos C., AIChE. Journal, 1974,20,263.
209. Tucker E.E. Farnham S.B., Christian S.D., J.Phys.Chem., 1969,73,3820.
210. Van Laar J.J., Z.phys.Chem., 1910,72,723.
211. Van Ness H.C., "Classical Thermodynamics of non-Electrolyte Solutions", Pergamon Oxford 1964.
212. Van Ness H.C., Soczek C.A., Peloquin G.L., Machado R.L., J.Chem.Eng.Data, 1967,12,217.
213. Van Ness H.C., Soczek C.A., Kochar N.K., J.Chem.Eng.Data, 1967,12,346.
214. Van Ness H.C., Van Winkle J., Richtol H.H., Hollinger H.B., J.Phys.Chem., 1967,71,1483.
215. Van Ness H.C., AIChE Journal, 1970,16,18.
216. Van Ness H.C., Byer G.M., Gibbs R.E., AIChE Journal, 1973,19,238.
217. Van Winkle J., Ph.D. Thesis, Rennsselaer Polytechnic Institute, Troy N.Y. 1965.
218. Vijayaraghavan S.V., Deshpande P.K., Kuloor N.R., J.Chem.Eng.Data, 1966,11,147.
219. Vijayarahgavan S.V., Deshpande P.K., Kuloor N.R., J.Chem Eng.Data, 1967,12,13.

220. Vilim O., Coll.Czech.Chem.Commun., 1961, 26, 2124.

221. Wacławek W., Praca doktorska P.W., Warszawa 1964.

222. Wiązanie wodorowe, Praca zbiorowa, PWN Warszawa 1969.

223. Wichterle W., Linek J., "Antoine vapor pressure constants of pure compounds", Praha 1971.

224. Wieczorek S.A., Research Seminar Vapour-Liquid equilibrium in multicomponent mixtures, Jabłonna 2-6 Nov. 1975.

225. Wiehe I.A., Bagley E.B., Ind.Eng.Chem., Fundam., 1967, 6, 209.

226. Willingham C.B., Taylor W.T., Pignoco J.M., Rossini F., J.Res.Nat.Bur.Stand., 1945, 35, 219.

227. Wilson G.M., J. Amer.Chem.Soc., 1964, 86, 127.

228. Wolff H., Hoppel H.E., Ber.Bunsenges Phys.Chem., 1968, 72, 710.

229. Wolff H., Hoppel H.E., Ber. Bunsenges.Phys.Chem., 1968, 72, 722.

230. Wóycicka M.K., Rećko W.M., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser.Sci, Chim., 1972, 20, 783.

231. Wóycicka M.K., Kalinowska B., Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci. Chim. 1975, 23, 759.

232. Zawidzki J., Z.phys.Chem. 1900, 35, 129.

233. Zięborak K., Mączyńska Z., Mączyński A., Bull.Acad.Polon. Sci., Ser.Sci.Chim.Geol.Geogr., 1956, 4, 153.

DODATEK A

Wychodząc z sumy stanów podanej przez Guggenheima[63] dla roztworu wieloskładnikowego utworzonego z liniowych multimerów, można wyprowadzić zależności na nadmiarowe potencjały chemiczne składników rzeczywistych roztworu jak następuje :

$$\mu_S^E/kT = \frac{1}{2}(z-1)R_S \ln \frac{q_S(R_S N_S + \sum_i R_{A_i} N_{A_i})}{R_S(q_S N_S + \sum_i q_{A_i} N_{A_i})} + $$

$$+ \ln \frac{N_S q_S}{q_S N_S + \sum_i q_{A_i} N_{A_i}} - \ln \frac{N_S}{N_S + \sum_i i N_{A_i}} \qquad /A\text{-}1/$$

$$\mu_{A_i}^E/kT = \frac{1}{2}(z-1)R_{A_i} \ln \frac{R_S N_S + \sum_i R_{A_i} N_{A_i}}{q_S N_S + \sum_i q_{A_i} N_{A_i}} + \ln \frac{N_{A_i}}{q_S N_S + \sum_i q_{A_i} N_{A_i}} -$$

$$- \ln \frac{\sum_i i N_{A_i}}{N_S + \sum_i i N_{A_i}} - \ln \frac{N_{A_i}^o}{\sum_i q_{A_i} N_{A_i}^o} - \frac{1}{2}(z-1) R_{A_i} \ln \frac{\sum_i R_{A_i} N_{A_i}^o}{\sum_i q_{A_i} N_{A_i}^o}$$

gdzie : k - stała Boltzmana /A-2/

N_S - liczba cząsteczek rozpuszczalnika

N_{A_i} - liczba cząsteczek multimeru alkoholu

R_S - liczba segmentów rozpuszczalnika

R_{A_i} - liczba segmentów alkoholu /asocjatu A_i/

$N_{A_i}^o$ - liczba cząsteczek multimeru w czystym alkoholu

z - liczba koordynacyjna siatki.

Zakładając, że zmiana objętości reakcji asocjacji równa jest zeru, $\Delta v = 0$, można napisać :

$$v_{A_i} = i\, v_{A_1} \qquad /A - 3/$$

$$R_{A_i} = i\, R_{A_1} \qquad /A - 4/$$

v_{A_1} - objętość molowa monomeru

R_{A_1} - liczba segmentów monomeru alkoholu

a

$$zq_{A_i} = i\, R_{A_1} \cdot (z - 2) + 2 \qquad /A - 5/$$

Wprowadzając stężenia zdefiniowane :

$$y_{A_i} = \frac{N_{A_i}}{q_S N_S + \sum_i q_{A_i} N_{A_i}} \qquad y_S = \frac{N_S}{q_S N_S + \sum_i q_{A_i} N_{A_i}} \qquad /A - 5/$$

oraz przyjmując zależność pomiędzy poszczególnymi stałymi asocjacji określoną równaniem :

$$K_{1,2} \neq K_{2,3} = K_{3,4} = \ldots\ldots K \qquad /A - 6/$$

gdzie :

$$K_{1,2} = \frac{y_{A_2}}{y_{A_1}^2} \qquad /A - 7/$$

$$K_{i,i+1} = \frac{y_{A_{i+1}}}{y_{A_i}\, y_{A_1}} \qquad /A - 8/$$

z prawa zachowania masy wyznaczamy wielkości występujące w równaniach /A - 1/ i /A - 2/ :

$$\sum_i q_{A_i} y_{A_i} + q_S y_S = 1 \qquad /A-9/$$

$$(z-2) R_{A_1} \sum_i i y_{A_i} + 2 \sum_i y_{A_i} + z q_S y_S = z \qquad /A-10/$$

$$\sum_i y_{A_i} = y_{A_1} + K_{1,2}\, y_{A_1}^2 + \sum_{i=3} K_{1,2} y_{A_1}^2 (K y_{A_1})^{i-2} =$$

$$= y_{A_1} + K_{1,2} y_{A_1}^2 \cdot \frac{1}{1 - K y_{A_1}} \qquad /A-11/$$

kładąc $K_{1,2}/K = a$ i $K y_{A_1} = Y$ /A-12/

można zapisać równanie /A-11/ w postaci :

$$S_o \equiv K \sum_i y_{A_i} = Y \left(1 + \frac{aY}{1-Y}\right) \qquad /A-13/$$

Występująca w równaniu /A-10/ suma $\sum_i i y_{A_i}$ równa jest :

$$\sum_i i y_{A_i} = y_{A_1} + 2 K_{1,2} y_{A_1} + \sum_i K_{1,2} y_{A_1}^2\, i (K y_{A_1})^{i-2} \qquad /A-14/$$

uwzględniając zależności /A-12/ można równanie /A-14/ zapisać :

$$\sum_i i y_{A_i} = y_{A_1} \left(1 + 2aY + \frac{aY}{Y^2} \sum_{i \geqslant 3} i\, Y^i \right) \qquad /A-15/$$

a sumując w szereg mamy :

$$S_1 \equiv K \sum_i i y_{A_i} = Y \left(1 - a + \frac{a}{(1-Y)^2}\right) \qquad /A-16/$$

Równanie /A-10/ możemy zapisać :

$$(z-2)R_{A_1}S_1 + 2S_o + zq_S y_S K = zK \qquad /A-17/$$

Wykorzystując zależności pomiędzy nominalnymi ułamkami molowymi składników roztworu możemy wyeliminować y_S.

$$x_A = \frac{\sum_i i N_{A_i}}{N_S + \sum_i i N_{A_i}} \qquad x_S = \frac{N_S}{N_S + \sum_i i N_{A_i}} \qquad /A-18/$$

a stosunek x_A do x_S równy jest :

$$\frac{x_A}{x_S} = \frac{\sum_i i N_{A_i}}{N_S} = \frac{\sum_i i y_{A_i}}{y_S} = \frac{S_1}{y_S K} \qquad /A-19/$$

stąd :
$$y_S = \frac{x_S S_1}{x_A K} \qquad /A-20/$$

Podstawiając do równania /A-17/ zależności /A-13/, /A-16/ i /A-20/ otrzymamy po przekształceniu równanie trzeciego stopnia ze względu na Y :

$$(1-a)(b+2)Y^3 + (2ab-2b+c)Y^2 + (b+2Kz+2)Y - Kz = 0 \qquad /A-21/$$

gdzie : $b = (z-2)R_{A_1} + zq_S \dfrac{x_S}{x_A}$

$c = 2a - Kz - 4$

a = określone jest równaniem /A-12/

Uwzględniając równania /A-5/, /A-16/ i /A-20/ możemy zapisać równania /A-1/ i /A-2/ w postaci :

$$\ln \gamma_S = \ln \frac{S_1 q_S}{x_S K} + \frac{1}{2}(z-2) R_S \ln \left[\frac{q_S S_1}{K} \left(\frac{x_S}{x_A} + \frac{R_{A_1}}{R_S} \right) \right]$$

/A-22/

$$\ln \gamma_A = \ln \frac{Y}{Y^o \cdot x_A} + \frac{1}{2}(z-2) R_{A_1} \ln \frac{\left(R_S \frac{x_S}{x_A} + R_{A_1} \right) S_1}{R_{A_1} S_1^o}$$

gdzie : S_1^o - odnosi się do czystego alkoholu

Y^o - rozwiązanie równania /A-21/ dla $x_A = 1$

Nominalne współczynniki aktywności roztworu zasocjowanego określone równaniami /A-22/ mogą być wyznaczane na drodze kolejnych iteracji z wartości z, R_{A_1}, R_S, K i a.

WERSJA II

Pozostawiając wyodrębnioną stałą dimeryzacji określoną równaniem /A-7/ przyjmujemy na pozostałe stałe asocjacji zależność

$$K = \frac{i}{i+1} K_o \qquad /A\text{-}23/$$

gdzie

$$K_o = K^{\varphi} \cdot R_{A_1} \qquad /A\text{-}24/$$

Zależności te odpowiadają stałości stałej asocjacji wyrażonej w ułamkach objętościowych

$$\frac{y_{A_{i+1}}}{y_{A_i} y_{A_1}} \cdot \frac{i+1}{i R_{A_1}} = \frac{y_{A_{i+1}} R_{A_{i+1}}}{y_{A_i} R_{A_i} \cdot y_{A_1} R_{A_1}} \cong K^{\varphi} \qquad /A\text{-}25/$$

gdzie ostatnie równanie jest słuszne w granicy Flory'ego $1/z \rightarrow 0$.

Rozwiązując równanie /A-10/ z uwzględnieniem zależności /A-23/ do /A-25/ otrzymamy :

$$\sum_i y_{A_i} = y_{A_1} + K_{1,2} y_{A_1}^2 \sum_{\substack{n=0 \\ n=i-1, i \geqslant 2}} \left(K_o y_{A_1}\right)^n \cdot \frac{2}{n+2} \qquad /A\text{-}26/$$

a kładąc

$$K_o y_{A_1} = Y \quad i \quad K_{1,2}/K_o = a \qquad /A\text{-}27/$$

i sumując w szereg logarytmiczny otrzymamy wyrażenie na S_o :

$$S_o \equiv K_o \cdot \sum_i y_{A_i} = Y - 2aY - 2a\ln(1 - Y) \qquad /A\text{-}28/$$

Występująca w równaniu /A-10/ suma $\sum_i i y_{A_i}$ równa jest :

$$\sum_i i y_{A_i} = y_{A_1} + 2\, K_{1,2}\, y_{A_1}^2 \cdot \sum_{\substack{n=0 \\ n=1-2,\ i \geqslant 2}} \left(K_o y_{A_1}\right)^n \qquad /A\text{-}29/$$

Uwzględniając zależności /A-27/ i sumując postęp geometryczny otrzymamy :

$$S_1 \equiv K_o \sum_i i y_{A_i} = Y + \frac{2aY^2}{1-Y} \qquad /A\text{-}30/$$

Podstawiając wartości S_o /A-28/ i S_1 /A-30/ do równania /A-17/ i kładąc $K = K_o$ otrzymujemy równanie trzeciego stopnia /A-21/ na Y, rozwiązanie którego daje nam wartości y_{A_1}.

Wyrażenia na nominalne współczynniki aktywności /A-22/ pozostają bez zmian, przy czym S_1 określone jest równaniem /A-30/, a Y i Y^o są rozwiązaniami równania /A-21/ po wprowadzeniu zależności /A-28/ i /A-30/.

Nominalne współczynniki aktywności roztworu /A-22/ wyznaczane są tak jak w wersji pierwszej /np. na drodze kolejnych iteracji/.